

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN.

(11) Publication number: **2002173631 A**

(43) Date of publication of application: **21.06.02**

(51) Int. Cl.

**C09D129/04**  
**B32B 9/00**  
**B32B 27/28**  
**B32B 27/30**  
**C09D185/00**

(21) Application number: **2001288954**

(22) Date of filing: **21.09.01**

(30) Priority: **28.09.00 JP 2000296106**

(71) Applicant: **JSR CORP DAINIPPON PRINTING  
CO LTD**

(72) Inventor: **ISHIKAWA SATOSHI  
SHIHO KOUJI  
YAMAMOTO HIROSHI  
AKITA NORIO  
CHIBA DAIDO**

(54) **GAS BARRIER COATING COMPOSITION,  
METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND GAS  
BARRIER COATING FILM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a gas barrier coating composition having extremely small transmittance to oxygen even under high humidity, not causing whitening of coating film when coated and harmless to human bodies.

SOLUTION: This gas barrier coating composition comprises (a) a polyvinyl alcohol-based resin, (b) at least one kind of compound selected from a group consisting of a metal alcoholate represented by the

formula  $R_1mM(OR_2)_n$ , a hydrolyzate of the metal alcoholate, a condensation product of the metal alcoholate, a chelate compound of the metal alcoholate, a hydrolyzate of the metal chelate compound, a metal acylate, a hydrolyzate of the metal acylate and a condensation product of the metal acylate and (c) a solvent, and the solvent contains water and a hydrophilic organic solvent as main components at a ratio of (50 wt.%/50 wt.%) to (20 wt.%/80 wt.%). This gas barrier film is obtained by laminating a coating film formed of the composition on a synthetic resin film or a synthetic resin film provided with a vapor deposited film of a metal and/or an inorganic compound.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
**特開2002-173631**  
(P 2 0 0 2 - 1 7 3 6 3 1 A)  
(43) 公開日 平成14年 6 月21日 (2002. 6. 21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C09D129/04		C09D129/04	4F100
B32B 9/00		B32B 9/00	A 4J038
27/28	102	27/28	102
27/30	102	27/30	102
C09D185/00		C09D185/00	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全24頁)			

(21) 出願番号	特願2001-288954 (P 2001-288954)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地 2 丁目11番24号
(22) 出願日	平成13年 9 月21日 (2001. 9. 21)	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
(31) 優先権主張番号	特願2000-296106 (P 2000-296106)	(72) 発明者	石川 悟司 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(32) 優先日	平成12年 9 月28日 (2000. 9. 28)	(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアコーティング組成物、その製造方法およびガスバリアコーティングフィルム

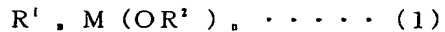
(57) 【要約】

【課題】 高湿度下においても酸素透過度が極めて小さく、かつ塗工時に塗膜が白化することなく、人体に無害なガスバリア性コーティング組成物を得る。

【解決手段】 (a) ポリビニルアルコール系樹脂、  
(b)  $R^1$ 、 $M(OR^1)$  で表される、金属アルコレート、該金属アルコレートの加水分解物、該金属アルコレートの縮合物、該金属アルコレートのキレート化合物、該金属キレート化合物の加水分解物、該金属キレート化合物の縮合物、金属アシレート、該金属アシレートの加水分解物、および該金属アシレートの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種、ならびに (c) 溶剤を含有するコーティング組成物であって、(c) 溶剤が水と親水性有機溶媒を主成分とし、かつその比 (水/親水性有機溶媒) が 50/50~20/80 重量%である、ガスバリアコーティング組成物、さらには、合成樹脂フィルム上、あるいは、金属および/または無機化合物の蒸着膜を設けた合成樹脂フィルム上に、上記組成物から形成される塗膜が積層されたガスバリアコーティングフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ポリビニルアルコール系樹脂、  
(b) 一般式 (1)



(式中、Mは金属原子、R<sup>1</sup> は同一または異なり、炭素数 1～8 の有機基、R<sup>2</sup> は同一または異なり、炭素数 1～5 のアルキル基または炭素数 1～6 のアシル基もしくはフェニル基を示し、m および n はそれぞれ 0 以上の整数であり、m+n は M の原子価である) で表される、金属アルコレート、該金属アルコレートの加水分解物、該金属アルコレートの縮合物、該金属アルコレートのキレート化合物、該金属キレート化合物の加水分解物、該金属キレート化合物の縮合物、金属アシレート、該金属アシレートの加水分解物、および該金属アシレートの縮合物の群から選ばれた少なくとも 1 種、ならびに

(c) 溶剤を含有するコーティング組成物であって、

(c) 溶剤が水と親水性有機溶媒を主成分とし、かつその比 (水/親水性有機溶媒) が 50/50～20/80 重量%であることを特徴とする、ガスバリアコーティング組成物。

【請求項 2】 (a) ポリビニルアルコール系樹脂が、ポリビニルアルコールおよびエチレン・ビニルアルコール共重合体の群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 記載のガスバリアコーティング組成物。

【請求項 3】 (a) ポリビニルアルコール系樹脂のメルトフローインデックスが 210℃、荷重 21.168 N の条件下で 1～50 g/10 分である請求項 1 または 2 記載のガスバリアコーティング組成物。

【請求項 4】 (c) 溶剤を構成する親水性有機溶媒が、炭素数 1～8 の飽和脂肪族の 1 価アルコール、炭素数 1～8 の飽和脂肪族の 2 価アルコールのエーテル化合物、および含窒素有機溶媒の群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 記載のガスバリアコーティング組成物。

【請求項 5】 さらに、(d) 無機微粒子を含有する請求項 1～4 いずれか 1 項記載のガスバリアコーティング組成物。

【請求項 6】 さらに、(e) ホウ素化合物を含有する請求項 1～5 いずれか 1 項記載のガスバリアコーティング組成物。

【請求項 7】 さらに、β-ジケトン類および/または β-ケートエステル類を含有する請求項 1～6 いずれか 1 項記載のガスバリアコーティング組成物。

【請求項 8】 加熱ゲル化率が 1～90% である請求項 1～7 いずれか 1 項記載のガスバリアコーティング組成物。

【請求項 9】 請求項 1 記載の (b) 成分を水または水と親水性有機溶媒を含む溶剤中で加水分解したのち、

(a) 成分と混合することを特徴とする、請求項 1～8 いずれか 1 項記載のガスバリアコーティング組成物の製

造方法。

【請求項 10】 合成樹脂フィルム上に、請求項 1～8 いずれか 1 項記載のガスバリアコーティング組成物から形成される塗膜が積層されてなることを特徴とする、ガスバリアコーティングフィルム。

【請求項 11】 合成樹脂フィルム上に、金属および/または無機化合物の蒸着膜と、請求項 1～8 いずれか 1 項記載のガスバリアコーティング組成物から形成される塗膜とが積層されてなることを特徴とする、ガスバリアコーティングフィルム。

【請求項 12】 上記蒸着膜が、化学気相成長法および/または物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜である請求項 11 記載のガスバリアコーティングフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、医薬品、食品、化粧品、煙草、トイレタリー分野などの包装用途などに用いられ、酸素、水蒸気、その他の内容物を変質させるガスの透過を阻止するのに有効なガスバリアコーティング組成物、およびこれを用いたガスバリア性に優れたガスバリアコーティングフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、医薬品、食品、化粧品、煙草、トイレタリー分野などの包装用途などに用いられる包装材料は、例えば食品用であれば蛋白質、油脂類の酸化などの内容物の変質を防止し、味などの品質保持のために、酸素、水蒸気、その他の内容物を変質させるガスを透過させないガスバリア性を有する材料が用いられている。

【0003】 このような従来の問題点に対応し、例えば特開平 7-266485 号公報には、高分子樹脂組成物からなる基材上に、1 種以上の金属アルコキシドあるいはその加水分解物と、分子中に少なくとも 2 個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物との混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなるガスバリア性被膜層を形成したガスバリア材が提案されている。しかしながら、このガスバリア材には、イソシアネート基を有するイソシアネート化合物、メラミン、ホルムアルデヒド、塩化スズなどが含有されており、特に医療品、食品用途では人体へ間接的に経口する可能性があり、人体に有害であるという問題点を有している。

【0004】 一方、特許第 1,476,209 号公報では、イソシアネートなどを含まず、有害性の低いポリビニルアルコールからなるコート材が提案されている。しかしながら、食品用のレトルト包装などに使われる場合、レトルト処理は 120℃ 以上の高温多湿条件にて行われるため、高温下での酸素バリア性が必要となる。ポリビニルアルコール系樹脂からなるコート材のガスバリア性は、湿度により著しく影響を受け、高温下ではガスバリア性が大きく低下するという問題点がある。さ

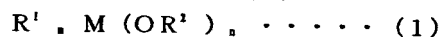
らには、ポリビニルアルコール系樹脂の溶剤として、水／アルコール類の混合溶媒を使用する場合、塗工環境、特に湿度による影響を受け、場合によっては塗膜が白化するという問題点がある。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の技術的課題を背景になされたもので、多湿条件下でも酸素や水蒸気などの気体に対するバリア性が低下することなく、かつ、塗工環境によらず塗膜が均一透明になり、またイソシアネート基を有するイソシアネート化合物、メラミン、ホルムアルデヒド、塩化スズなどの人体への有害性が懸念される化合物を含まず、人体に無害なガスバリアコーティング組成物、およびこれを用いたガスバリア性に優れたガスバリアコーティングフィルムを提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) ポリビニルアルコール系樹脂（以下「(a) 成分」ともいう）、(b) 一般式 (1)



(式中、Mは金属原子、 $R^1$  は同一または異なり、炭素数1～8の有機基、 $R^2$  は同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基もしくはフェニル基を示し、mおよびnはそれぞれ0以上の整数であり、 $m+n$ はMの原子価である) で表される、金属アルコレート、該金属アルコレートの加水分解物、該金属アルコレートの縮合物、該金属アルコレートのキレート化合物、該金属キレート化合物の加水分解物、該金属キレート化合物の縮合物、金属アシレート、該金属アシレートの加水分解物、および該金属アシレートの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種（以下「(b) 成分」ともいう）、ならびに (c) 溶剤を含有するコーティング組成物であって、(c) 溶剤が水と親水性有機溶媒を主成分とし、かつその比（水／親水性有機溶媒）が50/50～20/80重量%であることを特徴とする、ガスバリアコーティング組成物に関する。ここで、上記(a) ポリビニルアルコール系樹脂としては、ポリビニルアルコールおよびエチレン・ビニルアルコール共重合体の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。また、上記(a) ポリビニルアルコール系樹脂のメルトフローインデックスは、210℃、荷重21.168Nの条件下で1～50g/10分であることが好ましい。さらに、本発明のガスバリアコーティング組成物は、

(c) 溶剤を構成する親水性有機溶媒として、炭素数1～8の飽和脂肪酸族の1価アルコール、炭素数1～8の飽和脂肪酸族の2価アルコールのエーテル化合物、および含窒素有機溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。さらに、本発明のガスバリアコーティング組成物は、さらに、(d) 無機微粒子（以下「(d) 成分」ともいう）を含有することが好ましい場合がある。さら

に、本発明のガスバリアコーティング組成物は、さらに (e) ホウ素化合物（以下「(e) 成分」ともいう）を含有することが好ましい場合がある。さらに、本発明のガスバリアコーティング組成物は、さらに、 $\beta$ -ジケトン類および／または $\beta$ -ケトエステル類を含有することが好ましい場合がある。さらに、本発明のガスバリアコーティング組成物は、加熱ゲル化率が1～90%であることが好ましい。次に、本発明は、上記(b) 成分を水または水と親水性有機溶媒を含む溶剤中で加水分解したのち、上記(a) 成分と混合することを特徴とする上記ガスバリアコーティング組成物の製造方法に関する。次に、本発明は、合成樹脂フィルム上に、上記ガスバリアコーティング組成物から形成される塗膜が積層されてなることを特徴とする、ガスバリアコーティングフィルムに関する。次に、本発明は、合成樹脂フィルム上に、金属および／または無機化合物の蒸着膜と上記ガスバリアコーティング組成物から形成される塗膜とが積層されてなることを特徴とする、ガスバリアコーティングフィルムに関する。上記蒸着膜としては、化学気相成長法および／または物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜が好ましい。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】ガスバリアコーティング組成物

(a) 成分；本発明に用いられる(a) 成分であるポリビニルアルコール系樹脂としては、ポリビニルアルコールおよびエチレン・ビニルアルコール系共重合体の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。上記(a) 成分のうち、ポリビニルアルコールは、一般にポリ酢酸ビニルをケン化して得られるものである。このポリビニルアルコールとしては、酢酸基が数十%残存している部分ケン化ポリビニルアルコールでも、もしくは酢酸基が残存しない完全ケン化ポリビニルアルコールでも、あるいはOH基が変性された変性ポリビニルアルコールでもよく、特に限定されるものではない。上記ポリビニルアルコールの具体例としては、(株)クラレ製のRSポリマーであるRS-110（ケン化度＝99%、重合度＝1,000）、同社製のクラレポパールLM-20SO（ケン化度＝40%、重合度＝2,000）、日本合成化学工業(株)製のゴーセノールNM-14（ケン化度＝99%、重合度＝1,400）などが挙げられる。

【0008】また、(a) 成分のうち、エチレン・ビニルアルコール共重合体は、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体のケン化物、すなわち、エチレン-酢酸ビニルランダム共重合体をケン化して得られるものであり、酢酸基が数十モル%残存している部分ケン化物から、酢酸基が数モル%しか残存していないかまたは酢酸基が残存しない完全ケン化物まで含み、特に限定されるものではないが、ガスバリア性の観点から好ましいケン化度は80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上である。

【0009】エチレン・ビニルアルコール共重合体中のエチレンに由来する繰返し単位の含量（以下「エチレン含量」ともいう）は、通常、0～50モル%、好ましくは20～45モル%である。

【0010】上記エチレン・ビニルアルコール共重合体の具体例としては、(株)クラレ製、エパールEPF101（エチレン含量；32モル%）、日本合成化学工業(株)製、ソアノールD2630（エチレン含量26%）、D2908（エチレン含量；29モル%）、D2935（エチレン含量；29モル%）、A3245（エチレン含量32%）などが挙げられる。

【0011】以上の(a)ポリビニルアルコール系樹脂のメルトフローインデックスは、210℃、荷重21.168N条件下で、好ましくは1～50g/10分、さらに好ましくは5～45g/10分、特に好ましくは7～40g/10分である。メルトフローインデックスが1g/10分未満であると、ガスバリア性が低下する場合がある。一方、50g/10分を超えると、耐湿性、耐溶剤性が低下する場合があります。

【0012】これらの(a)ポリビニルアルコール系樹脂は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0013】(a)成分を構成するポリビニルアルコール系樹脂は、それ自体、ガスバリア性、耐候性、耐有機溶剤性、透明性、熱処理後のガスバリア性などに優れる。加えて、(a)ポリビニルアルコール系樹脂は、本発明の組成物から得られる塗膜を硬化させる際に、ポリビニルアルコールに由来する繰返し単位中に存在する水酸基が、後記(b)成分および/または(d)成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらすことができる。

【0014】本発明のガスバリアコーティング組成物における(a)成分の割合は、後記(b)成分100重量部に対し、10～10,000重量部、好ましくは20～5,000重量部、さらに好ましくは100～1,000重量部である。10重量部未満では、得られる塗膜にクラックが入りやすく、ガスバリア性が低下し、一方、10,000重量部を超えると、得られる塗膜が高湿度下ではガスバリア性が低下し好ましくない。

【0015】(b)成分；本発明に用いられる(b)成分は、上記一般式(1)で表される、金属アルコレート、該金属アルコレートの加水分解物、該金属アルコレートの縮合物、該金属アルコレートのキレート化合物（以下「金属キレート化合物」とも言う）、該金属キレート化合物の加水分解物、該金属キレート化合物の縮合物、金属アシレート、該金属アシレートの加水分解物、および該金属アシレートの縮合物の群から選ばれた少なくとも1種である。すなわち、(b)成分は、これら9種のうちの1種だけでもよいし、任意の2種以上の混合物であってもよい。さらに、上記金属キレート化合物

は、金属アルコレートと、β-ジケトン類、β-ケトエステル類、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸エステル、ケトアルコールおよびアミノアルコールから選ばれる少なくとも1種の化合物（以下「キレート化剤」ともいう）との反応で得られる。これらのキレート化剤の中でも、β-ジケトン類またはβ-ケトエステル類を用いることが好ましく、これらの具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、5-メチル-ヘキサンジオンなどを挙げることができる。

【0016】ここで、上記金属アルコレートの加水分解物、上記金属キレート化合物の加水分解物、および上記金属アシレートの加水分解物は、金属アルコレートに含まれるOR'基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。また、上記金属アルコレートの縮合物、上記金属キレート化合物の縮合物、および上記金属アシレートの縮合物は、金属アルコレート、金属キレート化合物、および金属アシレートの加水分解物のM-OH基が縮合してM-O-M結合を形成したものであるが、本発明では、M-OH基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のM-OH基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているもの、また、M-OR基とM-OH基が混在している縮合物の混合物などをも包含した概念である。

【0017】また、(b)成分として縮合物を使用する場合は、上記金属アルコレート、上記金属キレート化合物、および金属アシレートを予め加水分解・縮合したものを使用しても良く、あるいは市販されている縮合物を使用しても良い。また、金属アルコレートの縮合物をそのまま使用しても良く、あるいは、上記キレート化剤と反応させ、金属キレート化合物の縮合物として使用しても良い。上記金属アルコレートの縮合物の市販品としては、日本曹達(株)製のA-10、B-2、B-4、B-7、B-10などがある。(b)成分は、(a)成分との共縮合体を形成する作用をなすものと考えられる。

【0018】上記一般式(1)における、Mで表される金属原子としては、ジルコニウム、チタンおよびアルミニウムを好ましいものとして挙げることができ、特に好ましくはチタンである。R'の炭素数1～8の1価の有機基は、一般式(1)で表される化合物が金属アルコレートである場合と金属アシレートである場合とで異なる。金属アルコレートである場合には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-

ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基などのアシル基；ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、グリシジル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。R<sup>1</sup>の置換誘導体における置換基としては、例えばハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げることができる。ただし、これらの置換誘導体からなるR<sup>1</sup>の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。

【0019】また、金属アシレートである場合には、R<sup>1</sup>の炭素数1~8の1価の有機基としては、アセトキシル基、プロピオニロキシル基、ブチロキシル基、バレロキシル基、ベンゾイルオキシル基、トリオイルオキシル基などのアシルオキシル基を挙げることができる。一般式(1)中に、R<sup>1</sup>が2個存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

【0020】また、R<sup>2</sup>の炭素数1~5のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基などを挙げることができる。炭素数1~6のアシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カプロイル基などを挙げることができる。一般式(1)中に複数個存在するR<sup>2</sup>は、相互に同一でも異なってもよい。

【0021】これらの(b)成分のうち、金属アルコレートおよび金属アルコレートのキレート化合物の具体例としては、

(イ) テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、*n*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(*n*-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウム化合物；

【0022】(ロ) テトラ-*i*-プロポキシチタニウム、テトラ-*n*-ブトキシチタニウム、テトラ-*t*-ブトキシチタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナート)チタニウム、ジヒドロキシ・ビスラクトアートチタニウ

ム、ジヒドロキシチタンラクテート、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタニウムなどのチタン化合物；

【0023】(ハ) トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどのアルミニウム化合物；などを挙げることができる。これらの金属アルコレートおよび金属アルコレートのキレート化合物のうち好ましいものとしては、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナート)チタニウム、ジヒドロキシ・ビスラクトアートチタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウムおよびトリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムを挙げることができ、特に好ましい化合物はジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナート)チタニウム、ジヒドロキシ・ビスラクトアートチタニウムなどのチタン化合物である。

【0024】また、金属アシレートの具体例としては、ジヒドロキシ・チタンジブチレート、ジ-*i*-プロポキシ・チタンジアセテート、ジ-*i*-プロポキシ・チタンジプロピオネート、ジ-*i*-プロポキシ・チタンジマロニエート、ジ-*i*-プロポキシ・チタンジベンゾイレート、ジ-*n*-ブトキシ・ジルコニウムジアセテート、ジ-*i*-プロピルアルミニウムモノマロニエートなどを挙げることができ、特に好ましい化合物はジヒドロキシ・チタンジブチレート、ジ-*i*-プロポキシ・チタンジアセテートなどのチタン化合物である。これらの(b)成分は、1種単独あるいは2種以上混合して用いられる。

【0025】(b)成分としては、コーティング液の粘度経時変化がなく、扱いやすくなるため、後述の親水性溶媒中に記載されている水または水と親水性有機溶媒を含む混合溶媒中で加水分解処理を施したものをを用いることが好ましい。(a)成分と混合する前に、このような加水分解処理を行うことによって、加水分解していない

(b)成分、一部加水分解した(b)成分、一部縮合した(b)成分の混合物となり、組成物調製時に(a)成分と混合した際に発生するショックなどによる急激な粘度上昇や、経時的な粘度上昇が抑制される。この場合、水の使用量は、R<sup>1</sup>・M(OR<sup>1</sup>)。1モルに対し、0.1~1, 0.00モル、好ましくは0.5~5.00モルである。また、混合溶媒の場合、水と親水性有機溶媒の配合

割合は、水／親水性有機溶媒＝10～90／90～10（重量比）、好ましくは20～80／80～20、さらに好ましくは30～70／70～30である。（b）成分として、特に好ましいのは、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（トリエタノールアミナート）チタニウム、ジヒドロキシ・ビスラクトタートチタニウムなどのチタン化合物を上記混合溶媒で加水分解処理したものである。

【0026】（c）溶剤；本発明のコーティング組成物を構成する（c）溶剤は、水および親水性有機溶媒を主成分とし、かつ水と親水性有機溶媒との比（水／親水性有機溶媒）は、50／50～20／80重量％、好ましくは45／55～25／75重量％、さらに好ましくは40／60～30／70重量％である。水に対する親水性有機溶媒の比率が50重量％未満の場合、高湿度下で塗工すると塗膜の白化を起こす場合があり、一方、80重量％を超える場合、低湿度下で塗工すると塗膜の白化を起こす場合があり、好ましくない。（c）成分を構成する親水性有機溶媒の具体例としては、例えば、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、ピリジンなどの親水性含窒素有機溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの炭素数1～8の飽和脂肪族の1価アルコールまたは2価アルコール；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどの炭素数1～8の飽和脂肪族の2価アルコールのエーテル化合物；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどの炭素数1～8の飽和脂肪族の2価アルコールのエステル化合物；ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物；乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、サリチル酸、サリチル酸メチルなどのヒドロキシカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸エステル類などが挙げられる。

【0027】これらの中で、①炭素数1～8の飽和脂肪族の1価アルコール、②炭素数1～8の飽和脂肪族の2価アルコールのエーテル化合物、および③含窒素有機溶媒の群から選ばれた少なくとも1種を含有することが好ましく、より好ましくは2種、さらに好ましくは3種含

有が好ましい。本発明の組成物中に、①炭素数1～8の飽和脂肪族の1価アルコールを含有することにより、ポリビニルアルコール系樹脂、ならびに得られるコーティング組成物の溶解度を高めることができる。上記1価アルコールの中で好ましいものとして、メタノール、エタノール、*i*-プロピルアルコール、*n*-プロピルアルコールが挙げられる。上記1価アルコールの使用割合は、本発明のガスバリアコーティング組成物を構成する全溶剤中に好ましくは0～80重量％、さらに好ましくは20～75重量％、特に好ましくは40～70重量％である。また、本発明の組成物中に、②炭素数1～8の飽和脂肪族の2価アルコールのエーテル化合物を含有することにより、薄膜でのコーティングにおいて、特に塗工時の湿度が高い場合において、透明で良好な塗膜が得られる。上記エーテル化合物の中で好ましいものとして、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルが挙げられる。上記エーテル化合物の使用割合は、本発明のガスバリアコーティング組成物を構成する全溶剤中に好ましくは50重量％以下、さらに好ましくは1～30重量％、特に好ましくは5～20重量％である。さらに、本発明の組成物中に、③含窒素有機溶媒を含有することにより、薄膜でのコーティングにおいて外観がより透明で良好な塗膜が得られるとともに、無機粒子および／または無機の積層体と縮合する際の触媒効果を発揮する。上記含窒素有機溶媒の中で好ましいものとして、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。上記含窒素有機溶媒の使用割合は、溶媒全量中に、好ましくは80重量％以下、さらに好ましくは1～50重量％、特に好ましくは5～50重量％である。

【0028】（c）溶剤の使用量は、組成物の全固形分濃度が好ましくは60重量％以下となるように用いられる。例えば、薄膜形成を目的に用いられる場合には、通常、1～40重量％、好ましくは2～30重量％であり、また厚膜形成を目的に使用する場合には、通常、5～50重量％、好ましくは10～45重量％である。組成物の全固形分濃度が60重量％を超えると、組成物の保存安定性が低下する傾向にある。なお、親水性有機溶媒以外に、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類なども使用できる。

【0029】（d）成分；本発明のガスバリアコーティング組成物は、基材との密着性を高めることを目的として（d）成分である無機微粒子を含有することができる。上記無機微粒子は、平均粒子径が0.2  $\mu$ m以下の実質的に炭素原子を含まない粒子状無機物質であり、金属またはケイ素酸化物、金属またはケイ素窒化物、金属ホウ化物が挙げられる。無機微粒子の製造方法は、例え

ば、酸化ケイ素を得るには四塩化ケイ素を酸素と水素の炎中での加水分解により得る気相法、ケイ酸ソーダのイオン交換により得る液相法、シリカゲルのミルなどによる粉碎より得る固相法などの製造方法が挙げられるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0030】具体的な化合物例としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Sn-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoFeO}_x$ などの酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{TaN}$ などの窒化物、 $\text{Ti}_3\text{B}$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{TaB}_2$ 、 $\text{W}_2\text{B}$ などのホウ化物が挙げられる。また、無機微粒子の形態は、粉体、水または有機溶剤に分散したコロイドもしくはゾルが挙げられるが、これらは限定されるものではない。これらの中で、(a)成分および/または(b)成分と共縮合することで優れた塗膜性能を得るために、好ましくは、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、アルミナゾル、スズゾル、ジルコニウムゾル、五酸化アンチモンゾル、酸化セリウムゾル、酸化亜鉛ゾル、酸化チタンゾルなどの粒子表面に水酸基が存在するコロイド状酸化物が用いられる。無機微粒子の平均粒子径は、 $0.2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ を超えると、膜の緻密性の観点からガスバリア性が劣る場合がある。

【0031】(d)成分の本発明の組成物中の割合は、(a)成分および(b)成分の合計量100重量部に対し、好ましくは、10~900重量部、特に好ましくは20~400重量部である。900重量部を超えると、得られる塗膜のガスバリア性が低下する場合がある。

【0032】(e)成分；本発明で使用するガスバリアコーティング組成物は、コーティング組成物の貯蔵安定性、および硬化性を向上させる目的で、(e)ホウ素化合物を含有することができる。(e)ホウ素化合物としては、ホウ酸、酸化ホウ素、ホウ砂などが挙げられる。なかでも、ホウ酸が好ましい。(e)成分の本発明の組成物中の割合は、(a)成分~後記(f)成分の合計量100重量部に対し、好ましくは0.05~30重量部、特に好ましくは0.1~20重量部である。0.05重量部未満では、低温での貯蔵安定性が不良となり速やかに白濁する場合がある。一方、30重量部を超えると、得られる塗膜が白化する可能性があり好ましくない。

【0033】任意成分；本発明の組成物をより速く硬化させる目的と、(a)成分と(b)成分との共縮合体を形成させ易くする目的で、(f)硬化促進剤を使用してもよく、比較的低い温度での硬化と、より緻密な塗膜を得るために、この(f)硬化促進剤を併用する方が効果的である。この(f)硬化促進剤としては、塩酸などの無機酸；ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、ア

ルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性化合物；アルキルチタン酸、リン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、コハク酸、グルタル酸、シュウ酸、マロン酸などの酸性化合物；エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、メタフェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミン系化合物が挙げられる。これらの(f)硬化促進剤の組成物中における割合は、本発明の組成物の固形分100重量部に対して、通常、0.5~50重量部、好ましくは0.5~30重量部用いられる。

【0034】さらに、本発明の組成物には、安定性向上剤として、先に挙げた $\beta$ -ジケトン類および/または $\beta$ -ケトエステル類を添加することができる。すなわち、上記(b)成分として組成物中に存在する上記金属アルコレート中の金属原子に配位することにより、(a)成分と(b)成分との縮合反応をコントロールする作用をし、得られる組成物の保存安定性を向上させる作用をなすものと考えられる。 $\beta$ -ジケトン類および/または $\beta$ -ケトエステル類の使用量は、上記(b)成分における金属原子1モルに対し、好ましくは2モル以上、さらに好ましくは3~20モルである。

【0035】本発明のガスバリアコーティング組成物は、通常、上記(a)~(b)成分および場合により上記任意成分を、(c)溶剤(水および親水性有機溶剤)中で溶解または分散することによって得られる。このように、本発明のガスバリアコーティング組成物は、上記(a)~(b)成分および場合により上記任意成分を、水および親水性有機溶媒を主成分とする(c)溶剤中で混合することによって得られ、好ましくは上記(a)成分と(b)成分、必要に応じて(d)成分を、水または水および親水性有機溶媒中で、加水分解および/または縮合することによって得られる。この際、反応条件は、温度は5~100℃、好ましくは20~90℃、さらに好ましくは30~80℃、時間は0.005~20時間、さらに好ましくは0.1~20時間、好ましくは0.1~10時間である。

【0036】なお、本発明のガスバリアコーティング組成物には、得られる塗膜の着色、厚膜化、下地への紫外線透過防止、防蝕性の付与、耐熱性などの諸特性を発現させるために、別途、充填材を添加・分散させることも可能である。ただし、充填材は、上記(d)成分を除く。充填材としては、例えば有機顔料、無機顔料などの



非水溶性の顔料または顔料以外の、粒子状、繊維状もしくは鱗片状の金属および合金ならびにこれらの酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物などが挙げられる。この充填材の具体例としては、粒子状、繊維状もしくは鱗片状の、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、雲母、亜鉛緑、クロム緑、コバルト緑、ビリジアン、ギネー緑、コバルトクロム緑、シェーレ緑、緑土、マンガン緑、ピグメントグリーン、群青、紺青、ピグメントグリーン、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガン紫、ピグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、ジンクエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ピグメントイエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムパーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトボン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タングステン白、鉛亜鉛華、パンチソン白、フタル酸鉛、マンガン白、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウィスカー、二硫化モリブデンなどが挙げられる。これらの充填材の平均粒径または平均長さは、通常、50～50,000nm、好ましくは100～5,000nmである。充填材の組成物中の割合は、充填材以外の成分の全固形分100重量部に対し、好ましくは0～300重量部、さらに好ましくは0～200重量部である。

【0037】なお、本発明のガスバリアコーティング組成物には、そのほかオルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシランなどの公知の脱水剤、各種界面活性剤、上記以外の、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料、分散剤、増粘剤、レベリング剤などの添加剤を配合することもできる。

【0038】本発明のガスバリアコーティング組成物を調製するに際しては、上記(a)～(c)成分、もしくは(a)～(d)成分、(a)～(e)もしくは(a)～(f)成分を含有する組成物を調製すればよい。なかでも、好ましくは、上記(b)成分を水または水と親水性有機溶媒を含む混合溶媒中で加水分解したのち、水および/または親水性有機溶媒中で溶解した(a)成分を混合する。このようにすると、ガスバリアコーティング組成物の経時的な粘度変化がなく、取り扱い性に優れたガスバリアコーティング組成物が得られる。(e)成分を用いる場合の本発明のガスバリアコーティング組成物

の調製方法の具体例としては、例えば下記①～④が挙げられる。これらの調製方法において用いられる(b)成分は、水または水と親水性有機溶媒を含む混合溶媒中であらかじめ加水分解したものをを用いてもよい。

①(c)溶剤(水および親水性有機溶媒)に溶解させた(a)成分に、(e)成分を添加したのち、(b)成分を添加する方法。

②(c)溶剤(水および親水性有機溶媒)に溶解させた(a)成分に、(e)成分を添加したのち、(b)成分を添加し、加水分解および/または縮合する方法。

③(c)溶剤(水および親水性有機溶媒)に溶解させた(a)成分に、(b)成分を添加し、加水分解および/または縮合を行ない、そののちに(e)成分を添加する方法。

④(c)溶剤(水および親水性有機溶媒)に、(a)、(b)および(e)成分を一括添加し、溶解・分散する方法。または、そののちに加水分解および/または縮合を行う方法。

なお、(e)成分の添加の時期・方法については、特に限定されず、いずれの時期・方法においてもよい。

【0039】また、(d)成分を用いる場合の本発明のコーティング組成物の調製方法の具体例としては、あらかじめ水および/または親水性有機溶媒を含む混合溶媒中に分散させた(d)成分を水および/または親水性有機溶媒を含む混合溶媒中に溶解させた(a)成分に加えるか、あらかじめ水および/または親水性有機溶媒を含む混合溶媒中に分散させた(d)成分を(b)成分に加えるか、あるいは(a)～(b)、または(a)～(b)および(e)成分のコーティング組成物を調製したのちに、水および/または親水性有機溶媒を含む混合溶媒中に分散させた(d)成分を加える方法が一般的であるが、これに限定されるものではない。

【0040】本発明のコーティング組成物は、塗膜化後にゲル分を有することが好ましい。具体的には、本発明のコーティング組成物をPETフィルム上に膜厚が1μmになるように塗装したのち、140℃で2分間乾燥してフィルム化したもの0.25gをn-プロパノールと水の混合液(n-プロパノール/水(重量比)=1/1)83ml中に60℃1時間溶解後、不溶分をろ過、乾燥して得られた不溶分から算出した不溶分率(以下「加熱ゲル化率」という)が好ましくは1～90%、さらに好ましくは5～70%である。加熱ゲル化率が1%未満であると、耐水性が著しく低下してガスバリア性が低下するため好ましくない。一方、90%を超えると、吸水率が向上してガスバリア性が低下するため好ましくない。

#### 【0041】ガスバリアコーティングフィルム

本発明のガスバリアコーティング組成物は、特に、ガスバリア性コート材に有用である。すなわち、合成樹脂フィルム上に、本発明のガスバリアコーティング組成物か

らなる塗膜を、あるいは、金属および/または無機化合物の蒸着膜と本発明のガスバリアコーティング組成物からなる塗膜を積層することにより、ガスバリア性に優れたガスバリアコーティングフィルムが得られる。ここで、合成樹脂フィルムとしては、シート状またはフィルム状のものであって、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン4, 6、ナイロン12などのポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物などのポリビニルアルコール系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリアリレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、テトラフルオロエチレン、一塩化三フッ化エチレン、フッ化エチレン-プロピレン共重合体などのフッ素系樹脂、その他各種の樹脂フィルム、シートを使用することができる。

【0042】本発明において、上記樹脂フィルム、シートの形成方法としては、例えば、上記樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、インフレーション法、Tダイ法、その他成膜化法を用いて、上記の樹脂を単独で成膜化する方法、あるいは、2種以上の異なる樹脂を使用して多層共押し出し成膜化する方法、さらには、2種以上の樹脂を使用し、成膜化する前に混合して成膜化する方法などにより、樹脂のフィルム、シートを製造し、さらに、例えば、テンター方式、あるいは、チューブラー方式などを利用して1軸ないし2軸方向に延伸してなる樹脂のフィルム、シートを形成することができる。本発明において、基材フィルムの膜厚としては、好ましくは5~200 $\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは10~50 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0043】なお、上記において、樹脂の製膜化に際して、例えば、フィルムの加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、その他を改良、改質する目的で、種々のプラスチック配合剤や添加剤を添加することができる。その添加量としては、ごく微量から数十%まで、その目的に応じて、任意に添加することができる。また、上記において、一般的な添加剤としては、例えば、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、充填剤、強化剤、補強剤、帯電防止剤、難燃剤、耐炎剤、発泡剤、防カビ剤、塗料、顔料などの着色剤、その他を使用することができ、さらには、改質用樹脂なども使用することができる。また、本発明において、基材フィルムは、必要に応じて、例えば、コロナ放電処理、

オゾン処理、酸素ガスまたはチッ素ガスなどを用いて低温プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、化学薬品などを用いて処理する酸化処理、その他の前処理を任意に施すことができる。上記の表面前処理は、無機酸化物の蒸着膜を形成する前に別工程で実施してもよく、また、例えば、低温プラズマ処理やグロー放電処理などによる表面処理の場合は、上記の無機酸化物の蒸着膜を形成する前処理としてインライン処理により前処理で行うことができ、このような場合は、その製造コストを低減することができるという利点がある。上記の表面前処理は、基材フィルムと無機酸化物の蒸着膜との密着性を改善するための方法として実施するものである。

【0044】上記の密着性を改善する方法として、その他、例えば、基材フィルムの表面に、あらかじめ、プライマーコート剤層、アンダーコート剤層、あるいは、蒸着アンカーコート剤層などを任意に形成することもできる。上記の前処理のコート剤層として、例えば、エチレンイミン系、アミン系、エポキシ系、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、その他をビヒクルの主成分とする樹脂組成物（プライマー）を使用することができる。上記コート剤層の形成法として、例えば、溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型などのコート剤を使用し、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスクート法、その他コート法を用いてコートすることができ、そのコート時期としては、基材フィルムの2軸延伸処理後の後工程として、あるいは、2軸延伸処理のインライン処理などで実施することができる。なお、本発明において、基材フィルムとしては、具体的には、2軸延伸ポリプロピレンフィルム、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、または、2軸延伸ナイロンフィルムを使用することが好ましい。

【0045】上記の合成樹脂フィルムなどの基材（以下「基材」ともいう）上に、本発明のガスバリアコーティング組成物から形成される塗膜（以下「本発明の塗膜」ともいう）を積層するが、この際、基材あるいは本発明の塗膜上に、金属および/または無機化合物の蒸着膜（以下「蒸着膜」ともいう）を積層することも可能である。この蒸着膜を設けることによって、さらにガスバリア性が良好となる。蒸着膜が存在すると、蒸着膜と上記(b)成分は、加水分解・共縮合反応による化学結合、水素結合、あるいは配位結合などを形成し、蒸着膜とガスバリアコーティング層との密着性が向上する。

【0046】上記蒸着膜としては、化学気相成長法および/または物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜が好ましい。ここで、本発明のガスバリアコーティングフィルムを構成する化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜について説明する。この化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜としては、例えば、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法などの化学気相成長法（Chemical Vapor Depo

sition法、CVD法)などを用いて無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。本発明においては、具体的には、基材フィルム的一方の面に、有機ケイ素化合物などの蒸着用モノマーガスを原料とし、キャリアーガスとして、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性ガスを使用し、さらに、酸素供給ガスとして、酸素ガスなどを使用し、低温プラズマ発生装置などを利用するプラズマ化学気相成長法(CVD法)を用いて酸化ケイ素などの無機酸化物の蒸着膜を形成する方法により製造することができる。上記において、低温プラズマ発生装置として、例えば、高周波プラズマ、パルス波プラズマ、マイクロ波プラズマなどの発生装置を使用することができ、本発明においては、高活性の安定したプラズマを得るために、高周波プラズマ方式による発生装置を使用することが望ましい。

【0047】具体的に、上記の低温プラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜の形成法について、その一例を例示して説明する。図1は、上記のプラズマ化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜の形成法について、その概要を示す低温プラズマ化学気相成長装置の概略的構成図である。上記の図1に示すように、本発明においては、プラズマ化学気相成長装置11の真空チャンパー12内に配置された巻出しロール13から基材フィルム2を繰り出し、さらに、該基材フィルム2を、補助ロール14を介して所定の速度で、冷却・電極ドラム15周面に搬送する。

【0048】かくて、本発明においては、ガス供給装置16、17および原料揮発供給装置18などから、酸素ガス、不活性ガス、有機ケイ素化合物などの蒸着用モノマーガス、その他などを供給し、それらからなる蒸着用混合ガス組成物を調製しながら、原料供給ノズル19を通して、チャンパー12内に該蒸着用混合ガス組成物を導入する。そして、上記の冷却・電極ドラム15周面上に搬送された基材フィルム2の上に、グロー放電プラズマ20によってプラズマを発生させ、これを照射して、酸化ケイ素などの無機酸化物の連続膜を形成し、製膜化する。本発明においては、その際に、冷却・電極ドラム15は、チャンパー外に配置されている電源21から所定の電力が印加されており、また、冷却・電極ドラム15の近傍には、マグネット22を配置してプラズマの発生が促進されるようになっている。次いで、上記で酸化ケイ素などの無機酸化物の連続膜を形成した基材フィルム2は、補助ロール23を介して、巻き取りロール24に巻き取ることによって、本発明の化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。なお、図中、25は、真空ポンプを示す。

【0049】上記の例示は、その一例を例示するものであり、これによって本発明は限定されるものではないことはいふまでもない。また、図示しないが、本発明においては、無機酸化物の蒸着膜としては、無機酸化物の連

続膜の1層だけではなく、2層あるいはそれ以上を積層した複合蒸着膜の状態でもよく、また、使用する材料も、1種または2種以上の混合物で使い、さらに、異種の材質を混合した無機酸化物の蒸着膜を構成することもできる。上記において、真空チャンパー12内を真空ポンプ25により減圧し、真空度 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$  Torr程度、好ましくは、真空度 $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-7}$  Torr程度に調整することが望ましい。また、原料揮発供給装置18においては、原料である有機ケイ素化合物を揮発させ、ガス供給装置16、17から供給される酸素ガス、不活性ガスなどと混合させ、この混合ガスを原料供給ノズル19を介してチャンパー12内に導入される。この場合、混合ガス中の、有機ケイ素化合物の含有量は1~40モル%程度、酸素ガスの含有量は10~70モル%程度、不活性ガスの含有量は10~60モル%程度の範囲とすることができる。また、有機ケイ素化合物と酸素ガスと不活性ガスとの混合比は、モル比で1:6:5~1:17:14程度とすることができる。

【0050】一方、冷却・電極ドラム15には、電源21から所定の電圧が印加されているため、チャンパー12内の原料供給ノズル19の開口部と冷却・電極ドラム15との近傍でグロー放電プラズマ20が生成され、このグロー放電プラズマ20は、混合ガス中の1つ以上のガス成分から導出されるものである。この状態において、基材フィルム2を一定速度で搬送させ、グロー放電プラズマ20によって、冷却・電極ドラム15周面上の基材フィルム2の上に、酸化ケイ素などの無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。なお、このときの真空チャンパー12内の真空度は、 $1 \times 10^{-1} \sim 10^{-4}$  Torr程度、好ましくは、真空度 $1 \times 10^{-1} \sim 10^{-3}$  Torr程度に調整することが望ましく、また、基材フィルム2の搬送速度は、10~300m/分程度、好ましくは、50~150m/分程度に調整することが望ましい。また、上記のプラズマ化学気相成長装置11において、酸化ケイ素などの無機酸化物の連続膜の形成は、基材フィルム2の上に、プラズマ化した原料ガスを酸素ガスで酸化しながらSiO<sub>x</sub>の形で薄膜状に形成されるので、この形成される酸化ケイ素などの無機酸化物の蒸着膜は、緻密で、隙間の少ない、可撓性に富む連続層となる。したがって、酸化ケイ素などの無機酸化物の蒸着膜のガスバリア性は、従来の真空蒸着法などによって形成される酸化ケイ素などの無機酸化物の蒸着膜と比較してはるかに高いものとなり、薄い膜厚で十分なガスバリア性を得ることができるものである。

【0051】また、本発明においては、SiO<sub>x</sub>プラズマにより、基材フィルム2の表面が清浄化され、基材フィルム2の表面に、極性基やフリーラジカルなどが発生するので、形成される酸化ケイ素などの無機酸化物の蒸着膜と基材フィルムとの密着性が高いものとなるという利点を有する。さらに、上記のように、酸化ケイ素など

の無機酸化物の蒸着膜の形成時の真空度は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$  Torr 程度、好ましくは、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$  Torr 程度に調整する。このため、従来の真空蒸着法により酸化ケイ素などの無機酸化物の蒸着膜を形成する際の真空度、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$  Torr 程度に比較して低真空度であり、基材フィルム 2 の原反交換時の真空状態設定時間を短くすることができ、真空度が安定しやすく、製膜プロセスが安定化するものである。

【0052】本発明において、有機ケイ素化合物などの蒸着モノマーガスを使用して形成される酸化ケイ素の蒸着膜は、有機ケイ素化合物などの蒸着モノマーガスと酸素ガスなどが化学反応し、その反応生成物が、基材フィルムの一方の面に密着し、緻密な柔軟性に富む薄膜を形成するものであり、通常、一般式  $\text{SiO}_x$  (ただし、 $x$  は、0~2 の数を示す) で表される酸化ケイ素を主体とする連続状の薄膜である。上記の酸化ケイ素の蒸着膜は、透明性、ガスバリア性などの点から、一般式  $\text{SiO}_x$  (ただし、 $x$  は、1.3~1.9 の数を示す) で表される酸化ケイ素の連続膜を主体とする薄膜であることが好ましい。上記において、 $x$  の値は、蒸着モノマーガスと酸素ガスのモル比、プラズマのエネルギーなどにより変化するが、一般的に、 $x$  の値が小さくなればガス透過度は小さくなるが、膜自身が黄色性を帯び、透明性が悪くなる。

【0053】また、上記の酸化ケイ素の蒸着膜は、酸化ケイ素を主体とし、これに、さらに炭素、水素、ケイ素または酸素の 1 種類、または、その 2 種類以上の元素からなる化合物を少なくとも 1 種類を化学結合などにより含有する連続膜からなることを特徴とするものである。例えば、C-H 結合を有する化合物、Si-H 結合を有する化合物、または、炭素単位がグラファイト状、ダイヤモンド状、フラーレン状などになっている場合、さらに、原料の有機ケイ素化合物やそれらの誘導体を化学結合などによって含有する場合がある。具体例を挙げると、 $\text{CH}_3$  部位を持つハイドロカーボン、 $\text{SiH}_3$  シリル、 $\text{SiH}_2$  シリレンなどのハイドロシリカ、 $\text{SiH}_2$  OH シラノールなどの水酸基誘導体などを挙げることができる。上記以外にも、蒸着過程の条件などを変化させることにより、酸化ケイ素の蒸着膜中に含有される化合物の種類、量などを変化させることができる。上記の化合物の酸化ケイ素の蒸着膜中に含有する含有量は、0.1~50 モル%程度、好ましくは、5~20 モル%程度が望ましい。0.1 モル%未満では、酸化ケイ素の蒸着膜の耐衝撃性、延展性、柔軟性などが不十分となり、曲げなどにより、擦り傷、クラックなどが発生しやすく、高いガスバリア性を安定して維持することが困難となる。一方、50 モル%を超えると、ガスバリア性が低下して好ましくない。また、本発明においては、酸化ケイ素の蒸着膜において、上記の化合物の含有量が、酸化ケ

イ素の蒸着膜の表面から深さ方向に向かって減少させることが好ましい。これにより、酸化ケイ素の蒸着膜の表面においては、上記の化合物などにより耐衝撃性が高められ、他方、基材フィルムとの界面においては、上記の化合物の含有量が少ないため、基材フィルムと酸化ケイ素の蒸着膜との密着性が強固なものになるという利点を有する。

【0054】本発明において、上記の酸化ケイ素の蒸着膜について、例えば、X線光電子分光装置 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、二次イオン質量分析装置 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) などの表面分析装置を用い、深さ方向にイオンエッチングするなどして分析する方法を利用して、酸化ケイ素の蒸着膜の元素分析を行なうことにより、上記のような物性を確認することができる。また、本発明において、上記の酸化ケイ素の蒸着膜の膜厚は、好ましくは 5~400 nm 程度、さらに好ましくは 10~100 nm 程度である。膜厚が 10 nm、さらには、5 nm 未満では、ガスバリア性の効果を奏することが困難となり好ましくない。一方、膜厚が 100 nm、さらには、400 nm より厚くなると、その膜にクラックなどが発生しやすくなるので好ましくない。上記において、膜厚は、例えば、(株)理学製の蛍光 X 線分析装置 (機種名; RIX2000 型) を用いて、ファンダメンタルパラメーター法で測定することができる。

【0055】また、上記において、酸化ケイ素の蒸着膜の膜厚を変更する手段としては、蒸着膜の体積速度を大きくすること、すなわち、モノマーガスと酸素ガス量を多くする方法や、蒸着する速度を遅くする方法などによって行なうことができる。上記において、酸化ケイ素などの無機酸化物の蒸着膜を形成する有機ケイ素化合物などの蒸着用モノマーガスとしては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどを使用することができる。本発明において、上記の有機ケイ素化合物のうちでも、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、または、ヘキサメチルジシロキサンを原料として使用することが、その取り扱い性、形成された連続膜の特性などから、特に、好ましい原料である。また、上記において、不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガスなどを使用することができる。

【0056】次に、本発明のガスバリアコーティングフ

ィルムを構成する物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの物理気相成長法 (Physical Vapor Deposition 法、PVD 法) を用いて形成することができる。具体的には、金属の酸化物を原料とし、これを加熱して基材フィルムの上に蒸着する真空蒸着法、原料として金属または金属酸化物を使用し、酸素を導入して酸化させて基材フィルムの上に蒸着する酸化反応蒸着法、酸化反応をプラズマで助成するプラズマ助成式の酸化反応蒸着法などを

【0057】本発明の物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を形成する方法の 1 例を図示して説明する。図 2 は、巻き取り式真空蒸着装置の概略的構成図である。図 2 に示すように、巻き取り式真空蒸着装置 51 の真空チャンバー 52 の中で、巻き出しロール 53 から繰り出す基材フィルム 2 は、ガイドロール 54、55 を介して、冷却したコーティングドラム 56 に案内される。上記冷却したコーティングドラム 56 上に案内された基材フィルム 2 の無機酸化物の蒸着膜の上に、るつば 57 で熱せられた蒸着源 58、例えば、金属アルミニウム、酸化アルミニウムなどを蒸発させ、必要に応じて酸素ガス吹出口 59 より酸素ガスなどを噴出し、これを供給しながら、マスク 60、60 を介して、酸化アルミニウムなどの無機酸化物の蒸着膜を成膜化し、次いで、酸化アルミニウムなどの無機酸化物の蒸着膜を形成した基材フィルム 2 をガイドロール 55'、54' を介して送り出し、巻き取りロール 61 に巻き取ることによって、本発明の物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を形成することができる。

【0058】上記無機酸化物の蒸着膜としては、金属酸化物を蒸着した薄膜であればどのようなものでもよく、例えば、ケイ素 (Si)、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、カリウム (K)、スズ (Sn)、ナトリウム (Na)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、鉛 (Pb)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y) などの金属酸化物の蒸着膜を使用することができる。包装用材料に適するものとしては、ケイ素 (Si)、アルミニウム (Al) などの金属酸化物を挙げることができる。上記金属酸化物の蒸着膜は、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、マグネシウム酸化物のように、金属酸化物として呼ぶことができ、その表記は、 $SiO_x$ 、 $AlO_x$ 、 $MgO_x$  などのように  $MO_x$  (ただし、M は、金属元素を表し、X の値は金属元素によりそれぞれ範囲が異なる) で表される。

【0059】また、上記 X の値の範囲としては、ケイ素 (Si) は 0~2、アルミニウム (Al) は 0~1.5、マグネシウム (Mg) は 0~1、カルシウム (Ca) は 0~1、カリウム (K) は 0~0.5、スズ (Sn) は 0~2、ナトリウム (Na) は 0~0.5、ホウ

素 (B) は 0~1.5、チタン (Ti) は 0~2、鉛 (Pb) は 0~1、ジルコニウム (Zr) は 0~2、イットリウム (Y) は 0~1.5 の範囲の値をとることができる。上記において、X=1 の場合、完全な金属であり、透明ではなく全く使用することができない。また、X の範囲の上限は、完全に酸化した値である。本発明において、包装用材料として、一般的に、ケイ素 (Si)、アルミニウム (Al) 以外は使用される例に乏しい。ケイ素 (Si) は 1.0~2.0、アルミニウム (Al) は 0.5~1.5 の範囲のものを、好ましく使用することができる。

【0060】本発明において、上記無機酸化物の薄膜の膜厚は、使用する金属、金属酸化物の種類などにより異なるが、例えば、5~200 nm、好ましくは、10~100 nm の範囲内で任意に選択して形成することが望ましい。また、本発明の無機酸化物の蒸着膜としては、無機酸化物の蒸着膜の 1 層だけではなく、2 層またはそれ以上を積層した積層体の状態でもよい。また、使用する金属、金属酸化物は、1 種または 2 種以上の混合物で使用し、異種の材質で混合した無機酸化物の薄膜を構成することもできる。

【0061】本発明のガスバリアコーティング組成物を用いて、本発明のガスバリアコーティングフィルムを形成する方法の具体例としては、下記の方法が挙げられる。

①基材表面上に、本発明の塗膜を形成させる方法。なお、必要に応じて、基材表面上に、上記のように、プライマーをあらかじめ塗布して本発明の塗膜を形成させてもよい。

②基材表面上に、化学気相成長法および/または物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜を設け、その蒸着膜表面上に、本発明の塗膜を形成させる方法。なお、基材表面上に蒸着膜を形成させるとき、必要に応じて、基材表面上にあらかじめプライマーを塗布してもよい。

③上記①の本発明の塗膜表面上に、化学気相成長法および/または物理気相成長法により、蒸着膜を形成させる方法。

④上記②の本発明の塗膜表面上に、化学気相成長法および/または物理気相成長法により、蒸着膜を形成させる方法。

⑤上記③の蒸着膜表面上に、さらに本発明の塗膜を形成させる方法。

⑥上記④の蒸着膜表面上に、さらに本発明の塗膜を形成させる方法。

⑦上記①~⑥の基材の表面が、片面あるいは両面である①~⑥の方法。

【0062】合成樹脂フィルムなどの基材 (上記蒸着膜が積層された基材を含む) 上に、本発明のガスバリアコーティング組成物から形成される硬化塗膜 (本発明の塗膜) を積層するには、基材の表面に、グラビアコーター

などのロールコート、スプレーコート、スピンコート、ディッピング、刷毛、バーコード、アプリケーションなどの塗装手段により、1回あるいは複数回の塗装で、乾燥膜厚が0.01~30 $\mu$ m、好ましくは0.1~10 $\mu$ mの本発明の塗膜を形成することができ、通常的环境下、50~300℃、好ましくは70~200℃の温度で、0.005~60分間、好ましくは0.01~10分間、加熱・乾燥することにより、縮合が行われ、本発明の塗膜を形成することができる。

【0063】また、必要ならば、本発明のガスバリアコーティングフィルム上に、印刷絵柄層を設け、さらに必要ならば、この印刷絵柄層上に、ヒートシール性樹脂層を形成させることができる。上記の印刷絵柄層としては、例えば、上記のコーティング硬化膜の上に、通常のグラビアインキ組成物、オフセットインキ組成物、凸版インキ組成物、スクリーンインキ組成物、その他のインキ組成物を使用し、例えば、グラビア印刷方式、オフセット印刷方式、凸版印刷方式、シルクスクリーン印刷方式、その他の印刷方式を使用し、例えば、文字、図形、絵柄、記号、その他からなる所望の印刷絵柄を形成することにより構成することができる。上記インキ組成物について、インキ組成物を構成するビヒクルとしては、例えば、ポリエチレン系樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、フッ化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アルキッド系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、熱硬化型ポリ(メタ)アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、マレイン酸樹脂、ニトロセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルオキシエチルセルロースなどの繊維素系樹脂、塩化ゴム、環化ゴムなどのゴム系樹脂、石油系樹脂、ロジン、カゼインなどの天然樹脂、アマニ油、大豆油などの油脂類、その他の樹脂の1種ないし2種以上の混合物を使用することができる。本発明において、上記のようなビヒクルの1種ないし2種以上を主成分とし、これに、染料・顔料などの着色剤の1種ないし2種以上を加え、さらに必要ならば、充填剤、安定剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの光安定剤、分散剤、増粘剤、乾燥剤、滑剤、帯電防止剤、架橋剤、その他の添加剤を任意に添加し、溶剤、希釈剤などで十分に混練してなる各種の形態からなるインキ組成物を使用することができる。

【0064】次にまた、上記のヒートシール性樹脂層を形成するヒートシール性樹脂としては、熱によって溶融

し相互に融着し得るものであればよく、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状(線状)低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、その他の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、その他の樹脂の1種ないしそれ以上からなる樹脂を使用することができる。本発明において、ヒートシール性樹脂層としては、上記のような樹脂の1種ないしそれ以上を使用し、例えば、インフレーション法、Tダイ法、その他の方法で製膜化してなる樹脂のフィルム、シート、あるいは、上記のような樹脂の1種ないしそれ以上をビヒクルの主成分として含む樹脂組成物によるコーティング膜などの状態で使用することができる。その膜厚としては、5~100 $\mu$ m程度、好ましくは10~50 $\mu$ m程度が望ましい。

【0065】本発明においては、上記のような樹脂の中でも、特に、線状(直鎖状)低密度ポリエチレンを使用することが好ましい。上記線状低密度ポリエチレンは、粘着性を有することから破断の伝搬が少なく耐衝撃性を向上させるという利点があるものであり、また、内層は常時内容物に接触していることから、耐環境ストレスクラッキング性の劣化を防止するためにも有効なものである。また、本発明においては、線状低密度ポリエチレンに、他の樹脂をブレンドすることもでき、例えば、エチレン-ブテン共重合体などをブレンドすることにより、若干、耐熱性に劣り高温環境下ではシール安定性が劣化する傾向があるものの、引き裂き性が向上し、易開封性に寄与するという利点がある。上記のようなヒートシール性樹脂としての線状低密度ポリエチレンとしては、具体的には、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を使用することができる。具体的には、三菱化学株式会社製の商品名「カーネル」、三井石油化学工業株式会社製の商品名「エポリュー」、米国・エクソン・ケミカル(EXXON CHEMICAL)社製の商品名「エクザクト(EXACT)」、米国・ダウ・ケミカル(DOW CHEMICAL)社製の商品名「アフィニティー(AFFINITY)」、商品名「エンゲージ(ENGAGE)」などのメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を使用することができる。上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を使用する場合には、袋体を製造するとき、低温ヒートシール性が可能であるという利点を有する。

【0066】本発明のガスバリアコーティングフィルムを用いた積層材においては、通常、包装用容器は、物理的にも化学的にも過酷な条件におかれることから、包装用容器を構成する積層材には、厳しい包装適性、すなわち、変形防止強度、落下衝撃強度、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他の種々の条件が要求される。このために、本発明においては、上記のような諸条件を充足する材料を任意に選択し、積層材を構成する材料に加えて、所望の積層材を構成することができる。例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS系樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS系樹脂）、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他などの公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。そのほか、例えば、セルロースフィルム（セロハン）、合成紙なども使用することができる。本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたものなどのいずれのものでも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、数 $\mu\text{m}$ から300 $\mu\text{m}$ 程度の範囲から選択して使用することができる。上記フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜などのいずれの性状の膜でもよい。

【0067】本発明において、本発明にかかるバリア性フィルム、印刷絵柄層、ヒートシール性樹脂層、その他の材料などを使用して、本発明にかかる積層材を製造する方法としては、例えば、ラミネート用接着剤によるラミネート用接着剤層を介して積層するドライラミネーション法、あるいは、溶融押し出し接着性樹脂による溶融押し出し樹脂層を介して積層する押し出しラミネーション法などで行うことができる。上記において、ラミネート用接着剤としては、例えば、1液、あるいは2液型の硬化ないし非硬化タイプのビニル系、（メタ）アクリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、エポキシ系、ゴム系、その他などの溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型などのラミネ

ート用接着剤を使用することができる。上記ラミネート用接着剤のコーティング法としては、例えば、ダイレクトグラビアロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法、リバースロールコート法、フォンテン法、トランスファーロールコート法、その他の方法で塗布することができる。そのコーティング量としては、好ましくは0.1~10 $\text{g}/\text{m}^2$ （乾燥状態）程度、より好ましくは1~5 $\text{g}/\text{m}^2$ （乾燥状態）程度である。

【0068】なお、上記ラミネート用接着剤には、例えば、シランカップリング剤などの接着促進剤を任意に添加することができる。また、上記において、溶融押し出し接着性樹脂としては、上記ヒートシール性樹脂層を形成するヒートシール性樹脂を同様に使用することができ、低密度ポリエチレン、特に線状低密度ポリエチレン、酸変性ポリエチレンを使用することが好ましい。上記溶融押し出し接着性樹脂による溶融押し出し樹脂層の膜厚は、好ましくは5~100 $\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは10~50 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0069】なお、本発明において、上記積層を行う際に、より強固な接着強度を得る必要がある場合には、アンカーコート剤などの接着改良剤などをコートすることもできる。上記アンカーコート剤としては、例えば、アルキルチタネートなどの有機チタン系アンカーコート剤、イソシアネート系アンカーコート剤、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤、ポリブタジエン系アンカーコート剤、その他の水性または油性の各種のアンカーコート剤を使用することができる。本発明においては、上記アンカーコート剤を、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレイコート、その他のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤などを乾燥して、アンカーコート剤層を形成することができる。上記アンカーコート剤の塗布量としては、0.1~5 $\text{g}/\text{m}^2$ （乾燥状態）程度が好ましい。

【0070】上記の化学気相成長法と物理気相成長法のうち、化学気相成長法で蒸着した場合は、物理気相成長法で蒸着した場合に比べて、有機成分および水酸基などの官能基をより多く含有し、ガスバリアコーティング層と蒸着膜との密着性がより高くなる。

【0071】上記のように製造した本発明のガスバリアコーティングフィルムの酸素透過度は、温度23℃、相対湿度90%RHにおいて、1.5 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{hr}$ 以下である。上記酸素透過度の測定は、例えば、米国・モコン（MOCON）社製の酸素透過度測定機〔機種名、オクストラン（OX-TRAN）2/20〕を用い、23℃、90%RHの条件で測定することができる。

【0072】本発明のガスバリアコーティングフィルムおよびその積層材は、これを使用して、製袋、製函して、種々の形態の物品を充填包装するに適した包装用容器の製造を可能とする。本発明のガスバリアコーティン



グフィルムを使用して得られる包装用容器は、酸素、水蒸気などに対するガスバリア性、透明性、耐熱性、耐衝撃性などに優れ、ラミネート加工、印刷加工、製袋、製函加工などの後加工適性を有し、例えば、飲食品、医薬品、洗剤、シャンプー、オイル、歯磨き、接着剤、粘着剤などの化学品、化粧品、その他種々の物品の充填包装適性、保存適性などに優れているものである。上記製袋、製函する方法について説明すると、例えば、軟包装袋の場合、上記ガスバリアコーティングフィルムの積層材を使用し、その内層のヒートシール性樹脂層の面を対向させて、それを折り重ねるか、またはその2枚を重ね合わせ、さらにその周辺端部をヒートシールしてシール部を設けて袋体を構成することができる。その製袋方法としては、上記積層材をその内層面を対向させて折り曲げるか、またはその2枚を重ね合わせ、さらにその外周の周辺端部を、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型（ピローシール型）、ひだ付きシール型、平底シール型、角底シール型、その他のヒートシール形態によりヒートシールして、種々の包装用容器を製造する。また、上記積層材は、自立性包装袋（スタンダップパウチ）、チューブ容器なども製造することが可能である。上記ヒートシールの方法としては、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シールなどの公知の方法で行うことができる。さらに、上記包装用容器には、例えばワンピースタイプ、ツーピースタイプ、その他の注出口、開閉用ジッパーなどを任意に取り付けることができる。

【0073】また、紙基材を含む包装用容器を製造する場合には、紙基材を積層した積層材を製造し、この積層材から所望の紙容器を製造するブランク板を製造し、上記ブランク板を使用して、胴部、底部、頭部などを製函して、ブリックタイプ、フラットタイプ、ゲーベルトップタイプなどの液体用紙容器を製造することができる。またその形状は、角形容器、丸形などの円筒状の紙缶など、どのようなものでも製造できる。上記のようにして製造した包装用容器は、各種飲食品、接着剤、粘着剤などの化学品、化粧品、医薬品、雑貨品、その他の種々の物品の充填包装に使用できる。

【0074】このようにして得られる本発明のガスバリアコーティングフィルムは、多湿条件下でもガスバリア性に優れるため、食品、煙草、トイレット分野などの包装材料に有用であるばかりか、太陽電池、保護膜、防湿フィルムなどの用途に用いられる。

【0075】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および％は、特に断らないかぎり、重量基準である。また、実施例中の各評価項目は、下記に従って測定した。

#### 【0076】加熱ゲル化率

コーティング組成物を40/10、000インチのアブリケーターを用いてPETフィルム上に塗装し、タバイ乾燥機で140℃で2分間乾燥した。得られたフィルムをピンセットにて単離したのち、0.25gサンプル瓶に採取し、n-プロパノール/水=1/1で濃度0.3％に調製し、60℃で1時間マグネチックスターラーで攪拌した。得られた分散液を紙ろ紙（No. 2）でろ過したのち、ろ過物を120℃で1時間真空乾燥した。得られた残渣より、不溶分率（加熱ゲル化率）を算出した。

#### 【0077】塗膜外観

目視により、塗膜外観を評価した。

#### 酸素透過度

モダンコントロール社製、MOCON OXTRAN 2/20を用い、温度25℃、湿度90RH%雰囲気下で測定した。

【0078】参考例1（チタンキレート化合物の調製）  
還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、テトラ-*i*-ブ  
ロポキシチタン100部、アセチルアセトン70部を加  
え、60℃で30分間攪拌し、チタンキレート化合物  
（b-1）を得た。この反応生成物の純度は、75％で  
あった。

【0079】参考例2（ジルコニウムキレート化合物の調製）

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、テトラ-*n*-ブ  
トキシジルコニウム（純度100％）100部、アセト  
酢酸エチル68部を加え、60℃で30分間攪拌し、ジ  
ルコニウムキレート化合物（b-2）を得た。この反応  
生成物の純度は、77％であった。

#### 【0080】実施例1

（a）成分としてエチレン・ビニルアルコール共重合体  
〔日本合成化学（株）製、ソアノールD2935、ケン  
化度；98％以上、エチレン含量；29モル％、メル  
トフローインデックス；35g/10分〕の4.2％水/  
n-プロピルアルコール溶液（水/n-プロピルアル  
コール重量比=35/65）91部、および参考例1で調  
製したチタンキレート化合物（b-1）1.6部とn-  
プロピルアルコール4.5部、および水3部を混合し  
て、55℃で4時間加水分解した（b）とを、40℃で  
混合して本発明のコーティング組成物（A）を得た。コ  
ーティング組成物（A）の加熱ゲル化率は、40％であ  
った。

#### 【0081】実施例2

（a）成分として、エチレン・ビニルアルコール共重合  
体〔日本合成化学（株）製、ソアノールD2630、ケン  
化度；98％以上、エチレン含量；26モル％、メル  
トフローインデックス；30g/10分〕を用いた以外  
は、実施例1に従い、本発明のコーティング組成物  
（B）を得た。コーティング組成物（B）の加熱ゲル化



率は、65%であった。

#### 【0082】実施例3

(a) 成分として、エチレン・ビニルアルコール共重合体〔日本合成化学(株)製、ソアノールA3245、ケン化度；98%以上、エチレン含量；32モル%、メルトフローインデックス；45g/10分〕を用いた以外は、実施例1に従い、本発明のコーティング組成物

(C)を得た。コーティング組成物(C)の加熱ゲル化率は、40%であった。

#### 【0083】実施例4

(a) 成分として、ポリビニルアルコール〔(株)クラレ製、RSポリマーRS110、ケン化度；99%以上、重合度1000〕を使用した以外は、実施例1に従い、本発明のコーティング組成物(D)を得た。コーティング組成物(D)の加熱ゲル化率は、75%であった。

#### 【0084】実施例5

(b) 成分を加水分解する際に、アセチルアセトンさらに0.6部加えた以外は、実施例1に従い、本発明のコーティング組成物(E)を得た。コーティング組成物(E)の加熱ゲル化率は、75%であった。

#### 【0085】実施例6

(b) 成分として参考例2で調製したジルコニアキレート化合物(b-2)を用いた以外は、実施例1に従い、本発明のコーティング組成物(F)を得た。コーティング組成物(F)の加熱化率は、40%であった。

#### 【0086】実施例7

(a) 成分として、エチレン・ビニルアルコール共重合体〔日本合成化学(株)製、ソアノールD2935、ケン化度；98%以上、エチレン含量；29モル%、メルトフローインデックス；35g/10分〕の4.2%水/n-プロピルアルコール溶液(水/n-プロピルアルコール重量比52/48)91部、および参考例1で調製したチタンキレート化合物(b-1)1.6部とn-プロピルアルコール4.5部、および水3部を混合して55℃で4時間加水分解した(b)成分を40℃で混合したのち、N,N-ジメチルホルムアミド15部を加え、本発明のコーティング組成物(G)を得た。コーティング組成物(G)の加熱ゲル化率は、35%であった。

#### 【0087】実施例8

N,N-ジメチルホルムアミドに代えてプロピレングリ

コールモノメチルエーテルを用いた以外は、実施例7に従い、本発明のコーティング組成物(H)を得た。コーティング組成物(H)の加熱ゲル化率は、40%であった。

#### 【0088】実施例9

エチレン・ビニルアルコール共重合体を溶解する際の水/n-プロピルアルコールの重量比が43/57である以外は、実施例8に従い、本発明のコーティング組成物(I)を得た。コーティング組成物(I)の加熱ゲル化

率は、40%であった。

#### 【0089】実施例10

(e) 成分として4.2%のホウ酸の水/n-プロピルアルコール溶液9部を(b)成分を混合する前に加えた以外は、実施例1に従い、本発明のコーティング組成物(J)を得た。コーティング組成物(J)の加熱ゲル化率は、45%であった。

#### 【0090】実施例11

(d) 成分として、コロイダルシリカ(日産化学工業(株)製、スノーテックスIPA-ST、分散媒；イソプロピルアルコール、平均粒子径；10nm、固形分；30%)10部添加した以外は、実施例1に従い、本発明のコーティング組成物(K)を得た。コーティング組成物(K)の加熱ゲル化率は、60%であった。

#### 【0091】比較例1

実施例7において、N,N-ジメチルホルムアミドを加えなかった以外は、実施例7に従い、比較用のコーティング組成物(α)を得た。コーティング組成物(α)の加熱ゲル化率は、40%であった。

#### 【0092】評価例1～11、比較評価例1

実施例1～11、比較例1で得られた組成物を、コロナ放電処理した膜厚12μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に、バーコーターにより塗布し、熱風乾燥機により120℃で1時間乾燥させて膜厚1μmの塗膜を形成し、ガスバリア性コート材(コーティングフィルム)を得た。得られたガスバリア性コート材のガスバリア性を、酸素透過度測定装置(モダンコントロール社製、MOCON OXTRAN 2/20)を用い、室温で、湿度90%条件にて測定した。また、目視観察により塗膜の透明性について評価した。これらの結果を表1～2に示す。

#### 【0093】

【表1】

	評価例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
組成物	A	B	C	D	E	F	G	H
塗膜外観	透明 良好	透明 良好	透明 良好	透明 良好	透明 良好	透明 良好	透明 良好	透明 良好
酸素透過度 (※) 湿度 90%	1.3	1.2	1.2	1.4	1.4	1.1	1.4	1.3

【0094】

【表2】

	評価例			比較評価例
	9	10	11	
組成物	I	J	K	α
塗膜外観	透明 良好	透明 良好	透明 良好	白色不透明
酸素透過度 (※) 湿度 90%	1.2	1.2	1.1	15.0

【0095】\*) 酸素透過度の単位は、 $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{hr}$ である。

【0096】実施例12

(1) 基材として、厚さ $12 \mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、下記の条件で厚さ $0.012 \mu\text{m}$ の酸化ケイ素の蒸着膜を上記2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの一の面に形成した。

(蒸着条件)

反応ガス混合比：ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム＝1：10：10 (単位：slm)

真空チャンバー内の真空度： $5.5 \times 10^{-4} \text{mbar}$

蒸着チャンバー内の真空度： $6.5 \times 10^{-4} \text{mbar}$

冷却・電極ドラム供給電力：18kW

フィルムの搬送速度：80m/分

蒸着面：コロナ処理面

【0097】(2) 次に、上記で酸化ケイ素の蒸着膜を形成した2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの酸化ケイ素の蒸着膜面に、下記条件でコロナ処理を施した。その結果、酸化ケイ素の蒸着膜表面の表面張力は、 $35 \text{dyn}$ から $62 \text{dyn}$ に向上した。

出力：10kW

処理速度：100m/min

【0098】(3) 次に、上記でコロナ処理した酸化ケイ素の蒸着膜を形成した2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、その酸化ケイ素の蒸着膜のコロナ処理面に、グラビア印刷機を使用し、その第1色目にグラビアコート用ロールを配置し、実施例1により得られたガスバリアコーティング組成物(A)を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ $0.5 \text{g}/\text{m}^2$  (乾燥状態)のコーティング膜を形成した。次いで、 $120^\circ\text{C}$ で2分、加熱処理してコーティング硬化膜を形成して、本発明のガスバリアコーティングフィルムを製造した。次に、上記ガスバリアコーティングフィルムのコーティング硬化膜の上に、引き続き上記グラビア印刷機を用い、グラビアインキ組成物を使用して、所望の多色印刷絵柄層を形成した。

【0099】(4) 次いで、上記で印刷絵柄面を形成した2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムをドライミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、グラビアロールコート法を用いて2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を $4.5 \text{g}/\text{m}^2$  (乾燥状態)の割合で塗工して、ラミネート用接着剤層を形成した。次いで、上記ラミネート用接着剤層面に、厚さ $70 \mu\text{m}$ の低密度ポリエチレンフィルムをドライミネートして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.2 \text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{hr}$ であった。

50 【0100】実施例13

(1) 基材として、厚さ  $20\ \mu\text{m}$  の 2 軸延伸ポリプロピレンフィルム (二村化学工業株式会社製、商品名、GH-I、片面コロナ処理品) を使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、下記の条件で厚さ  $0.015\ \mu\text{m}$  の酸化ケイ素の蒸着膜を上記 2 軸延伸ポリプロピレンフィルム的一方の面に形成した。

(蒸着条件)

反応ガス混合比：ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム = 1 : 11 : 10 (単位：slm)

真空チャンバー内の真空度： $5.2 \times 10^{-4}\ \text{mbar}$

蒸着チャンバー内の真空度： $5.1 \times 10^{-3}\ \text{mbar}$

冷却・電極ドラム供給電力：18 kW

フィルムの搬送速度：70 m/分

蒸着面：コロナ処理面

【0101】(2) 次に、上記で酸化ケイ素の蒸着膜を形成した 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムの酸化ケイ素の蒸着膜面に、下記条件でコロナ処理を施した。その結果、酸化ケイ素の蒸着膜表面の表面張力は、 $42\ \text{dyn}$  から  $65\ \text{dyn}$  に向上した。

出力：10 kW

処理速度：100 m/min

【0102】(3) 次に、上記でコロナ処理した酸化ケイ素の蒸着膜を形成した 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムを使用し、その酸化ケイ素の蒸着膜のコロナ処理面に、グラビア印刷機を使用し、その第 1 色目にグラビアコート用ロールを配置し、実施例 5 により得られたガスバリアコーティング組成物 (E) を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ  $0.9\ \text{g/m}^2$  (乾燥状態) のコーティング膜を形成した。次いで、 $100^\circ\text{C}$  で 3 分、加熱処理してコーティング硬化膜を形成して、本発明のガスバリアコーティングフィルムを製造した。次に、上記ガスバリアコーティングフィルムのコーティング硬化膜の上に、引き続き上記グラビア印刷機を用い、グラビアインキ組成物を使用して、所望の多色印刷絵柄層を形成した。

【0103】(4) 次いで、上記で印刷絵柄面を形成した 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネート機の第 1 送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、グラビアロールコート法を用いて 2 液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を  $4.5\ \text{g/m}^2$  (乾燥状態) の割合で塗工して、ラミネート用接着剤層を形成した。次いで、上記ラミネート用接着剤層面に、厚さ  $70\ \mu\text{m}$  の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.6\ \text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\ \text{hr}$  であった。

【0104】実施例 14

(1) 基材として、厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の 2 軸延伸ナイロンフィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、下記の条件で厚さ  $0.015\ \mu\text{m}$  の酸化ケイ素の蒸着膜を上記 2 軸延伸ナイロンフィル

ム的一方の面に形成した。

(蒸着条件)

反応ガス混合比：ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム = 1 : 11 : 10 (単位：slm)

真空チャンバー内の真空度： $5.2 \times 10^{-4}\ \text{mbar}$

蒸着チャンバー内の真空度： $5.1 \times 10^{-3}\ \text{mbar}$

冷却・電極ドラム供給電力：18 kW

フィルムの搬送速度：70 m/分

蒸着面：コロナ処理面

【0105】(2) 次に、上記で酸化ケイ素の蒸着膜を形成した 2 軸延伸ナイロンフィルムの酸化ケイ素の蒸着膜面に、下記条件でコロナ処理を施した。その結果、酸化ケイ素の蒸着膜表面の表面張力は、 $42\ \text{dyn}$  から  $65\ \text{dyn}$  に向上した。

出力：10 kW

処理速度：100 m/min

【0106】(3) 次に、上記でコロナ処理した酸化ケイ素の蒸着膜を形成した 2 軸延伸ナイロンフィルムを使用し、その酸化ケイ素の蒸着膜のコロナ処理面に、グラビア印刷機を使用し、その第 1 色目にグラビアコート用ロールを配置し、実施例 9 により得られたガスバリアコーティング組成物 (I) を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ  $0.5\ \text{g/m}^2$  (乾燥状態) のコーティング膜を形成した。次いで、 $120^\circ\text{C}$  で 1 分、加熱処理してコーティング硬化膜を形成して、本発明のガスバリアコーティングフィルムを製造した。次に、上記ガスバリアコーティングフィルムのコーティング硬化膜の上に、引き続き上記グラビア印刷機を用い、グラビアインキ組成物を使用して、所望の多色印刷絵柄層を形成した。

【0107】(4) 次いで、上記で印刷絵柄面を形成した 2 軸延伸ナイロンフィルムをドライラミネート機の第 1 送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、グラビアロールコート法を用いて 2 液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を  $4.5\ \text{g/m}^2$  (乾燥状態) の割合で塗工して、ラミネート用接着剤層を形成した。次いで、上記ラミネート用接着剤層面に、厚さ  $70\ \mu\text{m}$  の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.5\ \text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\ \text{hr}$  であった。

【0108】実施例 15

上記実施例 12 の (4) において、印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの印刷絵柄層面に、ラミネート用接着剤層を介して、厚さ  $70\ \mu\text{m}$  の低密度ポリエチレンフィルムをドライラミネートして積層材を製造する代わりに、印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを押し出しラミネート機の第 1 送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、溶融押し出し用低密度ポリエチレンを使用し、厚さ  $20\ \mu\text{m}$  にこれを溶融押し出ししながら、厚

さ 70  $\mu\text{m}$  低密度ポリエチレンフィルムを押し出しラミネートし、それ以外は、上記実施例 12 と全く同様にして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.3 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ hr}$  であった。

#### 【0109】実施例 16

上記実施例 13 の (4) において、印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムの印刷絵柄層面に、ラミネート用接着剤層を介して、厚さ 70  $\mu\text{m}$  の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして積層材を製造する代わりに、印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムを押し出しラミネート機の第 1 送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、熔融押し出し用低密度ポリエチレンを使用し、厚さ 20  $\mu\text{m}$  にこれを熔融押し出ししながら、厚さ 70  $\mu\text{m}$  低密度ポリエチレンフィルムを押し出しラミネートし、それ以外は、上記実施例 13 と全く同様にして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.8 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ hr}$  であった。

#### 【0110】実施例 17

上記実施例 14 の (4) において、印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ナイロンフィルムの印刷絵柄層面に、ラミネート用接着剤層を介して、厚さ 70  $\mu\text{m}$  の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして積層材を製造する代わりに、印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ナイロンフィルムを押し出しラミネート機の第 1 送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、熔融押し出し用低密度ポリエチレンを使用し、厚さ 20  $\mu\text{m}$  にこれを熔融押し出ししながら、厚さ 70  $\mu\text{m}$  低密度ポリエチレンフィルムを押し出しラミネートし、それ以外は、上記実施例 14 と全く同様にして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.6 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ hr}$  であった。

#### 【0111】実施例 18

(1) 基材として、厚さ 12  $\mu\text{m}$  の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これを巻き取り式真空蒸着装置の送り出しロールに装着し、次いで、上記フィルムをコーティングドラムの上に繰り出して、アルミニウムを蒸着源に用い、酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム (EB) 加熱方式による酸化反応真空蒸着法により、上記 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの上に、膜厚 0.02  $\mu\text{m}$  の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した。

(蒸着条件)

蒸着源：アルミニウム

真空チャンバー内の真空度： $5.2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$

蒸着チャンバー内の真空度： $1.1 \times 10^{-4} \text{ mbar}$

EB 出力：40 kW

フィルムの搬送速度：600 m/分

蒸着面：コロナ処理面

【0112】(2) 次に、上記で酸化アルミニウムの蒸

着膜を形成した 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの酸化アルミニウムの蒸着膜面に、下記条件でコロナ処理を施した。その結果、酸化アルミニウムの蒸着膜表面の表面張力は、45 dyn から 60 dyn に向上した。

出力：10 kW

処理速度：100 m/min

【0113】(3) 次に、上記でコロナ処理した酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、その酸化アルミニウムの蒸着膜のコロナ処理面に、グラビア印刷機を使用し、その第 1 色目にグラビアコート用ロールを配置し、実施例 1 により得られたガスバリアコーティング組成物

(A) を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ 0.9 g/m<sup>2</sup> (乾燥状態) のコーティング膜を形成した。次いで、120℃で 1 分、加熱処理してコーティング硬化膜を形成して、本発明のガスバリアコーティングフィルムを製造した。次に、上記ガスバリアコーティングフィルムのコーティング硬化膜の上に、引き続き上記グラビア印刷機を用い、グラビアインキ組成物を使用して、所望の多色印刷絵柄層を形成した。

【0114】(4) 次いで、上記で印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムをドライラミネート機の第 1 送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、グラビアロールコート法を用いて 2 液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を 4.5 g/m<sup>2</sup> (乾燥状態) の割合で塗工して、ラミネート用接着剤層を形成した。次いで、上記ラミネート用接着剤層面に、厚さ 70  $\mu\text{m}$  の低密度ポリエチレンフィルムをドライラミネートして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.2 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ hr}$  であった。

#### 【0115】実施例 19

(1) 基材として、厚さ 20  $\mu\text{m}$  の 2 軸延伸ポリプロピレンフィルム (二村化学工業株式会社製、商品名、GH-I、片面コロナ処理品) を使用し、これを巻き取り式真空蒸着装置の送り出しロールに装着し、次いで、上記フィルムをコーティングドラムの上に繰り出して、アルミニウムを蒸着源に用い、酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム (EB) 加熱方式による酸化反応真空蒸着法により、上記 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムの上に、膜厚 0.02  $\mu\text{m}$  の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した。

(蒸着条件)

蒸着源：アルミニウム

真空チャンバー内の真空度： $8.2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$

蒸着チャンバー内の真空度： $1.0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$

EB 出力：40 kW

フィルムの搬送速度：500 m/分

【0116】(2) 次に、上記で酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した2軸延伸ポリプロピレンフィルムの酸化アルミニウムの蒸着膜面に、下記条件でコロナ処理を施した。その結果、酸化アルミニウムの蒸着膜表面の表面張力は、47 dynから62 dynに向上した。

出力：10 kW

処理速度：100 m/min

【0117】(3) 次に、上記でコロナ処理した酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した2軸延伸ポリプロピレンフィルムを使用し、その酸化アルミニウムの蒸着膜のコロナ処理面に、グラビア印刷機を使用し、その第1色目にグラビアコート用ロールを配置し、実施例5により得られたガスバリアコーティング組成物(E)を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ0.5 g/m<sup>2</sup> (乾燥状態)のコーティング膜を形成した。次いで、100℃で3分、加熱処理してコーティング硬化膜を形成して、本発明のガスバリアコーティングフィルムを製造した。次に、上記ガスバリアコーティングフィルムのコーティング硬化膜の上に、引き続き上記グラビア印刷機を用い、グラビアインキ組成物を使用して、所望の多色印刷絵柄層を形成した。

【0118】(4) 次いで、上記で印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、グラビアロールコート法を用いて2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を4.5 g/m<sup>2</sup> (乾燥状態)の割合で塗工して、ラミネート用接着剤層を形成した。次いで、上記ラミネート用接着剤層面に、厚さ70 μmの無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、0.6 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・atm・24 hrであった。

#### 【0119】実施例20

(1) 基材として、厚さ15 μmの2軸延伸ナイロンフィルムを使用し、これを巻き取り式真空蒸着装置の送り出しロールに装着し、次いで、上記フィルムをコーティングドラムの上に繰り出して、アルミニウムを蒸着源に用い、酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム(EB)加熱方式による酸化反応真空蒸着法により、上記2軸延伸ナイロンフィルムの上に、膜厚0.02 μmの酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した。

(蒸着条件)

蒸着源：アルミニウム

真空チャンバー内の真空度：7.2×10<sup>-4</sup> mbar

蒸着チャンバー内の真空度：1.0×10<sup>-6</sup> mbar

EB出力：40 kW

フィルムの搬送速度：500 m/分

蒸着面：コロナ処理面

【0120】(2) 次に、上記で酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した2軸延伸ナイロンフィルムの酸化アルミニウムの蒸着膜面に、下記条件でコロナ処理を施した。

その結果、酸化アルミニウムの蒸着膜表面の表面張力は、45 dynから60 dynに向上した。

出力：10 kW

処理速度：100 m/min

【0121】(3) 次に、上記でコロナ処理した酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した2軸延伸ナイロンフィルムを使用し、その酸化アルミニウムの蒸着膜のコロナ処理面に、グラビア印刷機を使用し、その第1色目にグラビアコート用ロールを配置し、実施例9により得られたガスバリアコーティング組成物(I)を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ0.5 g/m<sup>2</sup> (乾燥状態)のコーティング膜を形成した。次いで、120℃で2分、加熱処理してコーティング硬化膜を形成して、本発明のガスバリアコーティングフィルムを製造した。次に、上記ガスバリアコーティングフィルムのコーティング硬化膜の上に、引き続き上記グラビア印刷機を用い、グラビアインキ組成物を使用して、所望の多色印刷絵柄層を形成した。

【0122】(4) 次いで、上記で印刷絵柄層を形成した2軸延伸ナイロンフィルムをドライラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、グラビアロールコート法を用いて2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を4.5 g/m<sup>2</sup> (乾燥状態)の割合で塗工して、ラミネート用接着剤層を形成した。次いで、上記ラミネート用接着剤層面に、厚さ70 μmの無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、0.5 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・atm・24 hrであった。

#### 【0123】実施例21

上記実施例18の(4)において、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの印刷絵柄層面に、ラミネート用接着剤層を介して、厚さ70 μmの低密度ポリエチレンフィルムをドライラミネートして積層材を製造する代わりに、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを押し出しラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、熔融押し出し用低密度ポリエチレンを使用し、厚さ20 μmにこれを熔融押し出ししながら、厚さ70 μm低密度ポリエチレンフィルムを押し出しラミネートし、それ以外は、上記実施例18と全く同様にして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、0.3 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・atm・24 hrであった。

#### 【0124】実施例22

上記実施例19の(4)において、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリプロピレンフィルムの印刷絵柄層面に、ラミネート用接着剤層を介して、厚さ70 μmの無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして積層材を製造する代わりに、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリプロピレンフィルムを押し出しラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、熔融押し

出し用低密度ポリエチレンを使用し、厚さ  $20\mu\text{m}$  にこれを溶融押し出ししながら、厚さ  $70\mu\text{m}$  低密度ポリエチレンフィルムを押し出しラミネートし、それ以外は、上記実施例 19 と全く同様にして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.8\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{hr}$  であった。

#### 【0125】実施例 23

上記実施例 20 の (4) において、印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ナイロンフィルムの印刷絵柄層面に、ラミネート用接着剤層を介して、厚さ  $70\mu\text{m}$  の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして積層材を製造する代わりに、印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ナイロンフィルムを押し出しラミネート機の第 1 送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、溶融押し出し用低密度ポリエチレンを使用し、厚さ  $20\mu\text{m}$  にこれを溶融押し出ししながら、厚さ  $70\mu\text{m}$  低密度ポリエチレンフィルムを押し出しラミネートし、それ以外は、上記実施例 20 と全く同様にして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.6\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{hr}$  であった。

#### 【0126】実施例 24

(1) 基材として、厚さ  $12\mu\text{m}$  の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、下記の条件で厚さ  $0.012\mu\text{m}$  の酸化ケイ素の蒸着膜を上記 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向面に形成した。

(蒸着条件)

反応ガス混合比：ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム =  $1:10:10$  (単位：slm)

真空チャンバー内の真空度： $5.5 \times 10^{-4}\text{mbar}$

蒸着チャンバー内の真空度： $6.5 \times 10^{-4}\text{mbar}$

冷却・電極ドラムの供給電力： $18\text{kW}$

フィルムの搬送速度： $80\text{m}/\text{分}$

蒸着面：コロナ処理面

【0127】(2) 次に、上記で酸化ケイ素の蒸着膜を形成した 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、これを巻き取り式真空蒸着装置の送り出しロールに装着し、これをコーティングドラムの上に繰り出して、アルミニウムを蒸着源に用い、酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム (EB) 加熱方式による反応真空蒸着法により、上記酸化ケイ素の蒸着膜を形成した 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの酸化ケイ素の蒸着膜の上に、膜厚  $0.02\mu\text{m}$  の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した。さらに、上記酸化アルミニウムの蒸着膜面に、下記条件でコロナ処理を施した。その結果、酸化アルミニウムの蒸着膜表面の表面張力は、 $40\text{dyn}$  から  $65\text{dyn}$  に向上した。

出力： $10\text{kW}$

処理速度： $100\text{m}/\text{min}$

【0128】(3) 次に、上記で酸化アルミニウムの蒸着膜と酸化ケイ素の蒸着膜を形成した 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、その酸化アルミニウムの蒸着膜の面に、グラビア印刷機を使用し、その第 1 色目にグラビアコート用ロールを配置し、その第 1 色目に実施例 1 により得られたガスバリアコーティング組成物 (A) を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ  $1.0\text{g}/\text{m}^2$  (乾燥状態) のコーティング膜を形成した。次いで、 $120^\circ\text{C}$  で 1 分、加熱処理してコーティング硬化膜を形成して、本発明のガスバリアコーティングフィルムを製造した。次に、上記ガスバリアコーティングフィルムのコーティング硬化膜の上に、引き続き上記グラビア印刷機を用い、グラビアインキ組成物を使用して、所望の多色印刷絵柄層を形成した。

【0129】(4) 次いで、上記で印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムをドライラミネート機の第 1 送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、グラビアロールコート法を用いて 2 液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を  $4.5\text{g}/\text{m}^2$  (乾燥状態) の割合で塗工して、ラミネート用接着剤層を形成した。次いで、上記ラミネート用接着剤層面に、厚さ  $70\mu\text{m}$  の低密度ポリエチレンフィルムをドライラミネートして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{hr}$  であった。

#### 【0130】実施例 25

(1) 基材として、厚さ  $20\mu\text{m}$  の 2 軸延伸ポリプロピレンフィルム (二村化学工業株式会社製、商品名、GH-I、片面コロナ処理品) を使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、下記の条件で厚さ  $0.015\mu\text{m}$  の酸化ケイ素の蒸着膜を上記 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムの一方向面に形成した。

(蒸着条件)

反応ガス混合比：ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム =  $1:11:10$  (単位：slm)

真空チャンバー内の真空度： $5.2 \times 10^{-4}\text{mbar}$

蒸着チャンバー内の真空度： $5.1 \times 10^{-4}\text{mbar}$

冷却・電極ドラム供給電力： $18\text{kW}$

フィルムの搬送速度： $70\text{m}/\text{分}$

蒸着面：コロナ処理面

【0131】(2) 次に、上記で酸化ケイ素の蒸着膜を形成した 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムを使用し、これを巻き取り式真空蒸着装置の送り出しロールに装着し、これをコーティングドラムの上に繰り出して、アルミニウムを蒸着源に用い、酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム (EB) 加熱方式による反応真空蒸着法により、上記酸化ケイ素の蒸着膜を形成した 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムの酸化ケイ素の蒸着膜の上に、膜厚  $0.02\mu\text{m}$  の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成し

た。さらに、上記酸化アルミニウムの蒸着膜面に、下記条件でコロナ処理を施した。その結果、酸化アルミニウムの蒸着膜表面の表面張力は、 $42 \text{ dyn}$  から  $65 \text{ dyn}$  に向上した。

出力： $10 \text{ kW}$

処理速度： $100 \text{ m/min}$

【0132】(3) 次に、上記で酸化アルミニウムの蒸着膜と酸化ケイ素の蒸着膜を形成した2軸延伸ポリプロピレンフィルムを使用し、その酸化アルミニウムの蒸着膜の面に、グラビア印刷機を使用し、その第1色目にグラビアコート用ロールを配置し、実施例5により得られたガスバリアコーティング組成物(E)を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ  $0.8 \text{ g/m}^2$  (乾燥状態) のコーティング膜を形成した。次いで、 $120^\circ\text{C}$  で1分、加熱処理してコーティング硬化膜を形成して、本発明のガスバリアコーティングフィルムを製造した。次に、上記ガスバリアコーティングフィルムのコーティング硬化膜の上に、引き続き上記グラビア印刷機を用いて、グラビアインキ組成物を使用し、所望の多色印刷絵柄層を形成した。

【0133】(4) 次いで、上記で印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、グラビアロールコート法を用いて2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を  $4.5 \text{ g/m}^2$  (乾燥状態) の割合で塗工して、ラミネート用接着剤層を形成した。次いで、上記ラミネート用接着剤層面に、厚さ  $70 \mu\text{m}$  の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.5 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ hr}$  であった。

#### 【0134】実施例26

(1) 基材として、厚さ  $15 \mu\text{m}$  の2軸延伸ナイロンフィルムを使用し、これをプラズマ化学気相成長装置の送り出しロールに装着し、下記の条件で厚さ  $0.015 \mu\text{m}$  の酸化ケイ素の蒸着膜を上記2軸延伸ナイロンフィルム的一方の面に形成した。

(蒸着条件)

反応ガス混合比：ヘキサメチルジシロキサン：酸素ガス：ヘリウム＝ $1:11:10$  (単位： $\text{s l m}$ )

真空チャンパー内の真空度： $5.2 \times 10^{-1} \text{ mbar}$

蒸着チャンパー内の真空度： $5.1 \times 10^{-1} \text{ mbar}$

冷却・電極ドラム供給電力： $18 \text{ kW}$

フィルムの搬送速度： $70 \text{ m/分}$

蒸着面：コロナ処理面

【0135】(2) 次に、上記で酸化ケイ素の蒸着膜を形成した2軸延伸ナイロンフィルムを使用し、これを巻き取り式真空蒸着装置の送り出しロールに装着し、これをコーティングドラムの上に繰り出して、アルミニウムを蒸着源に用い、酸素ガスを供給しながら、エレクトロンビーム(EB)加熱方式による反応真空蒸着法によ

り、上記酸化ケイ素の蒸着膜を形成した2軸延伸ナイロンフィルムの酸化ケイ素の蒸着膜の上に、膜厚  $0.02 \mu\text{m}$  の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した。さらに、上記酸化アルミニウムの蒸着膜面に、下記条件でコロナ処理を施した。その結果、酸化アルミニウムの蒸着膜表面の表面張力は、 $45 \text{ dyn}$  から  $65 \text{ dyn}$  に向上した。

出力： $10 \text{ kW}$

処理速度： $100 \text{ m/min}$

【0136】(3) 次に、上記で酸化アルミニウムの蒸着膜と酸化ケイ素の蒸着膜を形成した2軸延伸ナイロンフィルムを使用し、その酸化アルミニウムの蒸着膜の面に、グラビア印刷機を使用し、その第1色目にグラビアコート用ロールを配置し、実施例9により得られたガスバリアコーティング組成物(I)を使用し、これをグラビアロールコート法によりコーティングして、厚さ  $1.2 \text{ g/m}^2$  (乾燥状態) のコーティング膜を形成した。次いで、 $120^\circ\text{C}$  で2分、加熱処理してコーティング硬化膜を形成して、本発明のガスバリアコーティングフィルムを製造した。次に、上記ガスバリアコーティングフィルムのコーティング硬化膜の上に、引き続き上記グラビア印刷機を用いて、グラビアインキ組成物を使用し、所望の多色印刷絵柄層を形成した。

【0137】(4) 次いで、上記で印刷絵柄層を形成した2軸延伸ナイロンフィルムをドライラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、グラビアロールコート法を用いて2液硬化型のポリウレタン系ラミネート用接着剤を  $4.5 \text{ g/m}^2$  (乾燥状態) の割合で塗工して、ラミネート用接着剤層を形成した。次いで、上記ラミネート用接着剤層面に、厚さ  $70 \mu\text{m}$  の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.4 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ hr}$  であった。

#### 【0138】実施例27

上記実施例24の(4)において、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの印刷絵柄層面に、ラミネート用接着剤層を介して、厚さ  $70 \mu\text{m}$  の低密度ポリエチレンフィルムをドライラミネートして積層材を製造する代わりに、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを押し出しラミネート機の第1送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、溶融押し出し用低密度ポリエチレンを使用し、厚さ  $20 \mu\text{m}$  にこれを溶融押し出ししながら、厚さ  $70 \mu\text{m}$  低密度ポリエチレンフィルムを押し出しラミネートし、それ以外は、上記実施例24と全く同様にして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.2 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ hr}$  であった。

#### 【0139】実施例28

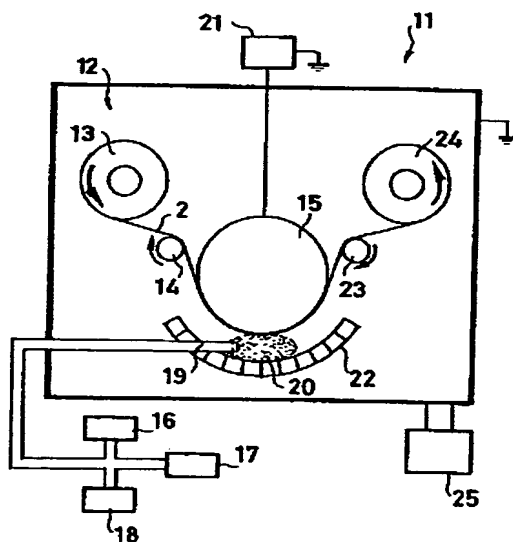
上記実施例25の(4)において、印刷絵柄層を形成した2軸延伸ポリプロピレンフィルムの印刷絵柄層面に、

ラミネート用接着剤層を介して、厚さ  $70\mu\text{m}$  の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして積層材を製造する代わりに、印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ポリプロピレンフィルムを押し出しラミネート機の第 1 送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、熔融押し出し用低密度ポリエチレンを使用し、厚さ  $20\mu\text{m}$  にこれを熔融押し出ししながら、厚さ  $70\mu\text{m}$  低密度ポリエチレンフィルムを押し出しラミネートし、それ以外は、上記実施例 42 と全く同様にして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.6\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{hr}$  であった。

#### 【0140】実施例 29

上記実施例 26 の (4) において、印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ナイロンフィルムの印刷絵柄層面に、ラミネート用接着剤層を介して、厚さ  $70\mu\text{m}$  の無延伸ポリプロピレンフィルムをドライラミネートして積層材を製造する代わりに、印刷絵柄層を形成した 2 軸延伸ナイロンフィルムを押し出しラミネート機の第 1 送り出しロールに装着し、その印刷絵柄層面に、熔融押し出し用低密度ポリエチレンを使用し、厚さ  $20\mu\text{m}$  にこれを熔融押し出ししながら、厚さ  $70\mu\text{m}$  低密度ポリエチレンフィルムを押し出しラミネートし、それ以外は、上記実施例 26 と全く同様にして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.5\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{hr}$  であった。

【図 1】



#### 【0141】実施例 30

実施例 27 の (3) において、ガスバリアコーティング組成物 (E) を使用した以外は、上記実施例 27 と同様にして、積層材を製造した。この積層材の酸素透過率は、 $0.4\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{hr}$  であった。

#### 【0142】

【発明の効果】本発明によれば、高温下においても酸素透過度が極めて小さく、かつ塗工時に塗膜が白化することなく、人体に無害なガスバリア性コーティング組成物が得られ、合成樹脂フィルム上、あるいは、金属および/または無機化合物の蒸着膜を設けた合成樹脂フィルム上にコーティングすることで、さらに優れたガスバリア性を示すコート材が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

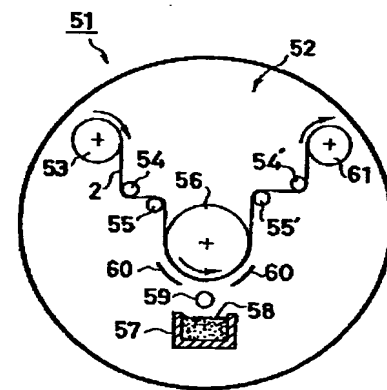
【図 1】プラズマ化学気相成長装置の概略的構成図である。

【図 2】巻き取り式真空蒸着装置の概略的構成図である。

#### 【符号の説明】

- 2 ; 基材フィルム
- 11 ; プラズマ化学気相成長装置
- 12 ; 真空チャンバー
- 51 ; 巻き取り式真空蒸着装置
- 56 ; コーティングドラム

【図 2】





## フロントページの続き

(72)発明者 志保 浩司  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
(72)発明者 山本 浩  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内  
(72)発明者 秋田 紀雄  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 千葉 大道  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内  
Fターム(参考) 4F100 AA01C AA17C AB00C AH08B  
AH08H AK01A AK21B AK69B  
AT00A BA02 BA07 CA03  
CC01B EH66C JC00 JD02  
4J038 CE021 DM022 JA23 JC38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**